

**THESE DE DOCTORAT**

*Présentée et soutenue publiquement à*

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I

*Pour obtenir le grade de*

DOCTEUR

Spécialité : INSTRUMENTATION ET ANALYSES AVANCEES

Par

**Ons BEN AICHA**

---

**Modification de surface des fibres de PA6,6 par greffage chimique**

---

Le 19 janvier 2004, devant la commission d'examen

Pr F. SAKLI  
Pr P. VIALIER RAYNARD  
Pr J. P. HUVENNE  
Pr C. CAZE  
Pr S. BEN NASRALLAH  
Pr A. PERWUELZ

Rapporteur  
Rapporteur  
Président

# Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (ENIM) dirigée par le Professeur **S. BEN NASRALLAH** et au Laboratoire Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX) dirigé par le Professeur **E. DEVAUX**. Je leur exprime ma très vive reconnaissance pour m'avoir accueillie dans leurs établissements.

J'ai eu une chance inouïe d'avoir le Professeur **C. CAZE** en Tunisie. Je tiens à le remercier pour m'avoir bien suivie tout au long de cette thèse malgré ses engagements professionnels. Qu'il trouve ici l'expression de ma haute considération et mon profond respect.

Je témoigne également ma reconnaissance au Professeur **S. BEN NASRALLAH**, pour son aide sa disponibilité et ses précieux conseils.

Je suis très sensible à l'honneur que me font les Professeurs **F. SAKLI** et **P. VIALIER RAYNARD** en étant rapporteurs de ce travail. Je les remercie sincèrement.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur **J. P HUVENNE** qui a accepté de présider ce jury.

Je remercie le Professeur **A. PERWUELZ** pour son aide précieuse et l'honneur qu'elle me fait en participant à ce jury.

Cette étude n'aurait pas vu le jour sans les travaux du Docteur **S. ABDELMOULA** ancien directeur du département Génie Textile à l' ENIM. Je tiens à le remercier pour sa contribution à cette étude et pour ses encouragements.

Je remercie tout particulièrement **A. EL ACHARI** et **L. KOEHL** maîtres de conférence à l'ENSAIT pour leur contribution au niveau de la microscopie à force atomique

Je ne saurais oublier tout le Personnel de l'ENIM, et en particulier mes collègues et les techniciens du département Génie Textile.

Mes remerciements s'adressent également à tout le personnel de l'ENSAIT et aux membres du laboratoire GEMTEX.

Enfin, je tiens à vivement remercier ma famille et mes amis pour m'avoir supportée et soutenue durant ces années de thèse.

## *Sommaire*

<i>Introduction générale</i>	7
<i>Chapitre I</i>	9
<i>Modification de surfaces de polymères par greffage chimique</i>	9
<b>I-1 Introduction</b>	<b>10</b>
<b>I-2 Techniques de greffage</b>	<b>11</b>
I-2.1 Réaction de "couplage" à la surface du polymère	11
I-2.2 Greffage chimique	11
I-2.1.1 Amorçage chimique	12
I-2.1.2 Amorçage par plasma	19
I-2.1.3 Amorçage par irradiation	22
<b>I-3 Caractérisation des surfaces greffées</b>	<b>23</b>
I-3.1 Morphologie	23
I-3.1.1 Approche physique	23
I-3.1.2 Mesure de la rugosité	25
I-3.2 Caractérisations thermodynamiques	25
I-3.2.1 Tension et énergie superficielle de liquide et de solide	26
I-3.2.2 Travail d'adhésion et travail de cohésion	27
I-3.2.3 Le coefficient d'étalement	29
I-3.2.4 Angle à l'avancé et angle au retrait	30
I-3.2.5 Causes de l'hystérésis de mouillage	31
I-3.2.6 Techniques de mesure de l'angle de contact	36
I-3.2.7 Energie de surface	41
<b>I-4 Conclusion</b>	<b>43</b>
<b>I-5 Références bibliographiques</b>	<b>44</b>
<i>Chapitre II</i>	<b>52</b>
<i>Produits &amp; techniques expérimentales</i>	<b>52</b>
<b>II-1 Produits</b>	<b>53</b>
II-1.1 Fibres de polyamide 6,6	53

II-1.2 Monomères _____	55
II-1.2.1 Acide méthacrylique (MAA) _____	55
II-1.2.2 Méthacrylate de méthyle (MMA) _____	56
II-1.3 Amorceurs utilisés _____	56
II-1.3.1 Persulfate de sodium _____	56
II-1.3.1 Le peroxyde de benzoyle _____	57
<b>II-2 Méthodes Expérimentales de greffage des fibres de PA 6,6 _____</b>	<b>57</b>
II-2.1. Préparation des fibres de polyamide 6,6 _____	57
II-2.2. Synthèse des fibres de Polyamide 6,6 greffées par l'acide méthacrylique _____	58
II-2.2.1 Mode opératoire _____	58
II-2.2.2 Lavage du PA 6-6 greffé avec le MAA _____	58
II-2.3 Synthèse des fibres de Polyamide 6-6 greffées avec le méthacrylate de méthyle _____	58
II-2.3.1 Mode opératoire _____	58
II-2.3.2 Lavage des fibres PA 6-6 greffées _____	58
II-2.4 Nettoyage des fibres greffées _____	59
II-2.5 Définition du taux de greffage (TG %) _____	59
<b>II-3 Techniques expérimentales de caractérisation de la surface des fibres de Polyamide 6,6 greffées. _____</b>	<b>59</b>
II-3.1 Mesure des angles de contact _____	59
II-3.1.1 Technique de la goutte posée _____	59
II-3.1.2 Technique de la tensiométrie _____	61
II-3.2 Etude de la topographie par Microscopie à Force Atomique (AFM) _____	64
II-3.3 Les différents types d'AFM _____	65
① AFM-contact _____	65
✓Mode à hauteur constante (mode non asservi) _____	66
✓Mode à force constante (mode asservi) _____	66
② AFM-résonnant _____	68
③ AFM-friction _____	68
④ AFM-nanoindentation _____	68
II-3.3.1 Description du système de positionnement _____	68
II-3.3.2 Le micro levier à pointe intégrée _____	69
II-3.2.4 Influence de la géométrie de la pointe sur la topographie de surface _____	72
<b>II-4 Références bibliographiques _____</b>	<b>74</b>
<b><i>Introduction aux chapitres III &amp; IV</i> _____</b>	<b>75</b>

<b>Chapitre III</b>	<b>80</b>
<b>Caractérisation morphologique et thermodynamique des fibres de PA6,6 greffées avec le MMA</b>	<b>80</b>
<b>III-1 Introduction</b>	<b>80</b>
<b>III-.2 Présentation des Familles de fibres greffées avec le MMA</b>	<b>81</b>
<b>III-3 Analyses AFM- LFM</b>	<b>86</b>
III-3.1 Fibre de Polyamide 6,6 non greffée et désensimée	87
III-3.2 Famille de fibres greffées à TG% $\approx$ 2	89
① Fibre MMA 2,82_1	89
② Fibre MMA2, 64_2	90
③ Fibre MMA2_4	91
④ Fibre MMA1,9_6	92
III-3.3 Famille de fibres greffées à TG% $\approx$ 6	94
① Fibre MMA6, 69_1	94
② Fibre MMA 5,18_2	95
③ Fibre MMA 5,07_4	96
④ Fibre MMA 6,07_6	97
III-3.4 Famille de fibres greffées à TG % $\approx$ 30	98
① Fibre MMA 33_1	98
② Fibre MMA 28,53_2	99
③ Fibre MMA32,35_4	99
④ Fibre MMA29_6	100
<b>III-4 Mesure de la rugosité</b>	<b>101</b>
<b>III-5 Caractérisation thermodynamique</b>	<b>102</b>
III-5.1 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MMA en fonction du taux de greffage (pour une même concentration en amorceur)	102
III-5.2 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA en fonction de la concentration en amorceur	104
III-5.3 Etude de l'hétérogénéité de surface des familles de fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA	106
▶ Fibre de PA 6,6 non greffée	107
▶ Famille de fibres greffées à un TG % $\approx$ 2	108
▶ Famille de fibres à TG% $\approx$ 6	113
▶ Familles de fibre à TG% $\approx$ 13 et à TG % $\approx$ 30	116
<b>III-5 Discussions</b>	<b>119</b>

<b>III-6 Conclusion</b>	<b>122</b>
<b>III-7 Références bibliographiques</b>	<b>124</b>
<b>Chapitre IV</b>	<b>125</b>
<b>Caractérisation morphologique et thermodynamique des fibres de PA 6,6 greffées avec le MAA</b>	<b>125</b>
<b>IV-1 Introduction</b>	<b>126</b>
<b>IV-2 Familles de fibres greffées avec le MAA</b>	<b>126</b>
IV-2.1 Analyses AFM- LFM	130
IV- 2.1.2 Famille de fibres greffées à TG% $\approx$ 3.	130
IV- 2.1.2.2 Famille de fibres greffées à TG% $\approx$ 6	134
IV- 2.1.2.5 Famille de fibres greffées à un TG% $\approx$ 25	137
IV-2.2 Mesure de la rugosité	140
IV-2.3 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MAA en fonction du taux de greffage (pour une même concentration en amorceur)	141
IV-2.4 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MAA en fonction de la concentration en amorceur	143
IV-2.5 Etude de l'hétérogénéité de surface des fibres de PA6,6 greffées par le MAA	144
IV-.2.5.1 Famille de fibres à TG% $\approx$ 3	144
IV-2.5.2 Famille de fibres à TG% $\approx$ 6	149
IV-2.5.3 Famille de fibres à TG % $\approx$ 10	154
IV-2.5.4 Famille de fibres à TG% $\approx$ 25	158
<b>IV-3 Discussions</b>	<b>159</b>
<b>IV-4 Mise en évidence de la structure ramifiée du PMAA greffé à la surface de la fibre de PA 6,6 en fonction de la concentration en amorceur</b>	<b>162</b>
<b>IV-5 Conclusion</b>	<b>165</b>
<b>IV-4 Références bibliographiques</b>	<b>167</b>
<b>Conclusion générale &amp; perspectives</b>	<b>168</b>

## Introduction générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la coopération scientifique entre l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (ENIM) et le laboratoire GEMTEX de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et des Industries Textiles (ENSAIT) de Roubaix.

Le Polyamide 6,6 est une fibre qui trouve son utilisation dans plusieurs domaines notamment l'habillement, l'ameublement ainsi que les textiles à usage technique. Toutefois cette fibre présente quelques défaillances telles qu'une grande aptitude aux salissures et une tenue au feu très faible.

La littérature récente présente de nombreuses études fort intéressantes quant aux modifications des surfaces des polymères afin de remédier à certaines de leurs défaillances. A l'issue de ces techniques de modification, une nouvelle génération de matériaux a vu le jour. Ces matériaux présentent des potentialités importantes : des fibres ayant une activité bactéricide, ignifuge, anti-tâche...etc. Le greffage chimique radicalaire fait partie des techniques de modification qui confèrent aux polymères des propriétés originales et permanentes.

De nombreux travaux décrivent la technique de greffage chimique d'une diversité de monomères sur plusieurs fibres textiles. L'objectif majeur de ces études était d'optimiser en premier lieu la réaction de greffage, en deuxième lieu développer une nouvelle gamme de produits ayant des propriétés originales.

Une étude antérieure a été effectuée sur le greffage chimique des fibres de polyamide 6,6 par des monomères vinyliques. Le travail s'est articulé sur deux volets : le premier consistait à trouver les paramètres optimaux de la réaction de greffage. Dans le second volet l'accent a été mis sur la caractérisation physico-chimique des fibres de polyamide 6,6 greffées.

Cependant, cette étude comme toutes les autres citées dans la littérature a été focalisée uniquement sur le taux de greffage. Il nous a donc paru intéressant d'approfondir cette étude sur la manière dont le greffon s'organise à la surface de la fibre. En particulier nous avons mis l'accent sur l'influence de la concentration en amorceur sur la "morphologie" de surface

des fibres de polyamide 6,6 greffées avec l'acide méthacrylique et le méthacrylate de méthyle.

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique sur le greffage des polymères et plus particulièrement sur le greffage chimique.

Dans le deuxième chapitre , nous présentons les produits utilisés à savoir

- les fibres de polyamide 6,6,
  - les monomères vinyliques greffés : l'acide méthacrylique et le méthacrylate de méthyle,
  - les systèmes d'amorçage utilisés,
- ainsi que les techniques expérimentales utilisées.

Le troisième et le quatrième volet de cette thèse traitent respectivement l'étude des propriétés morphologiques et thermodynamiques des fibres de polyamide 6,6 greffées avec le méthacrylate de méthyle et l'acide méthacrylique.

La caractérisation de chaque famille de fibres a été effectuée par la technique d'AFM en mode résonnant et en mode contact. Nous avons également déterminé la variation de l'énergie de surface des fibres greffées en fonction de la concentration en amorceur pour chaque valeur de taux de greffage. L'étude de l'hétérogénéité de surface des fibres de polyamide 6,6 greffées a été effectuée par le calcul de l'hystérésis de mouillage.

L'investigation ainsi réalisée sur les différentes familles de fibres greffées permettra de souligner l'importance de la concentration en amorceur sur la morphologie et les propriétés de surface des fibres modifiées. De là découleront quelques perspectives d'études d'autres paramètres influençant le greffage chimique



# CHAPITRE I

## MODIFICATION DE SURFACES DE POLYMERES PAR GREFFAGE CHIMIQUE

<b>I-1 Introduction</b>	<b>11</b>
<b>I-2 Techniques de greffage</b>	<b>12</b>
I-2.1 Réaction de "couplage" à la surface du polymère	12
I-2.2 Greffage chimique	12
I-2.1.1 Amorçage chimique	13
I-2.1.2 Amorçage par plasma	20
I-2.1.3 Amorçage par irradiation	23
<b>I-3 Caractérisation des surfaces greffées</b>	<b>24</b>
I-3.1 Morphologie	24
I-3.1.1 Approche physique	24
I-3.1.2 Mesure de la rugosité	26
I-3.2 Caractérisations thermodynamiques	26
I-3.2.1 Tension et énergie superficielle de liquide et de solide	27
I-3.2.2 Travail d'adhésion et travail de cohésion	28
I-3.2.3 Le coefficient d'étalement	30
I-3.2.4 Angle à l'avancé et angle au retrait	31
I-3.2.5 Causes de l'hystérésis de mouillage	32
I-3.2.6 Techniques de mesure de l'angle de contact	37
I-3.2.7 Energie de surface	42
<b>I-4 Conclusion</b>	<b>44</b>
<b>I-5 Références bibliographiques</b>	<b>45</b>



## I-1 INTRODUCTION

Les fibres synthétiques trouvent leurs diverses applications dans le domaine textile : la plupart de ces fibres présentent une surface relativement hydrophobe, ce qui entrave certaines applications à titre d'exemple, la teinture, l'adhésion avec d'autres matériaux....etc. En outre, elles présentent l'inconvénient d'avoir un faible taux de reprise en humidité et la possibilité de développer des charges électrostatiques à leurs surfaces.

Plusieurs techniques de modification de surfaces des polymères ont été mentionnées dans la littérature pour remédier à ces handicaps. En effet le terme "modification " désigne dans le domaine textile, un changement de structure ou de composition entraînant une amélioration de certaines propriétés de la fibre textile. Parmi ces techniques figure le greffage chimique. Cette technique offre la possibilité d'incorporer à la surface du polymère des nouvelles fonctions qui ont l'effet de modifier les propriétés de surface sans pour autant modifier les propriétés intrinsèques.

Nous décrivons dans ce chapitre les techniques de greffage à la surface des polymères. Nous évoquerons également les travaux qui ont été effectués sur les différents type de fibres textiles et les intérêts de chaque cas.

Finalement, nous citerons les principaux tests expérimentaux pour caractériser les surfaces des polymères greffés.

## I-2 TECHNIQUES DE GREFFAGE

Il existe principalement deux méthodes pour produire des surfaces greffées :

- 1- une réaction directe de couplage à la surface des polymères entre fonctions chimiques antagonistes.
- 2- greffage du monomère à la surface du polymère support par une polymérisation amorcée par des centres actifs créés à la surface du support.

### I-2.1 Réaction de "couplage" à la surface du polymère

Cette réaction nécessite la présence de groupements réactifs à la surface du polymère support capables de réagir (de se combiner) avec d'autres groupements réactifs appartenant à l'entité à greffer. La littérature est riche de ces réactions de synthèse :

**Bergbreiter** [1] a révisé plusieurs méthodes analytiques associées à la modification chimique de surface des polymères.

**Kramer** [2] a proposé des expressions des cinétiques de greffage des groupements fonctionnels terminaux du polymère avec une interface réactive en assumant que l'énergie libre de la réaction est négative.

**Kishida *et al*** [3] ont réussi à introduire des chaînes de poly(éthylène glycol) (PEG) à la surface de la cellulose par une réaction d'estérification. Cette modification s'effectue en deux étapes :

- Introduction de groupements carboxyliques terminaux sur le PEG par estérification des hydroxyles terminaux par l'anhydride succinique.
- Couplage des molécules de PEG ainsi modifiées sur la cellulose par estérification de ses groupements hydroxyles.

Cette dernière réaction s'effectue dans le toluène et en présence du carbodiimide.

**Tezuka *et al*** [4] ont couplé des copolymères blocs à la surface du poly(vinyl alcohol) (PVA) et du polyuréthane (PU).

**Clark *et al*** [5] ont converti les groupements carboxyles terminaux du polystyrène en des groupements silane triethoxy terminaux par une réaction de couplage.

### I-2.2 Greffage chimique

Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature. Elles décrivent le greffage chimique d'un grand nombre de fibres naturelles et synthétiques. La multitude de ces études met en évidence l'intérêt du greffage chimique dans la modification de surface des polymères pour leur conférer de nouvelles propriétés intéressantes et permanentes. Ces

méthodes se basent sur le principe du greffage radicalaire dont le mécanisme de la réaction est constitué de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

Dans la littérature, les méthodes d'amorçage citées dépendent à la fois du type de monomère et du support à greffer.

Nous traiterons dans ce qui suit des techniques les plus fréquemment utilisées pour amorcer la surface des fibres textiles. Ces techniques peuvent être classées en trois grandes catégories :

- ✓ amorçage chimique
- ✓ amorçage par plasma
- ✓ amorçage par irradiation

### **I-2.1.1 Amorçage chimique**

L'amorçage chimique produit des sites actifs qui serviront à former des liaisons covalentes entre le polymère tronc (la fibre) et le greffon. Nous présenterons dans ce qui suit les différentes techniques d'amorçage chimique.

#### **I-2.1.1.1 Les ions cerium**

La première utilisation des ions cérium comme amorceur a été effectuée par **Bacon** en 1946 [6]. Ils ont suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs grâce au bon rendement de greffage et à une bonne efficacité.

Les ions cerium ont été utilisés pour greffer des monomères acryliques sur une variété de polymères tels que la cellulose du coton [7] la laine [8,9] et la soie [10].

Le greffage de l'acrylamide, de l'acide méthacrylique et du méthacrylate 3-aminopropyl methacrylate s'effectue généralement en milieu aqueux [11].

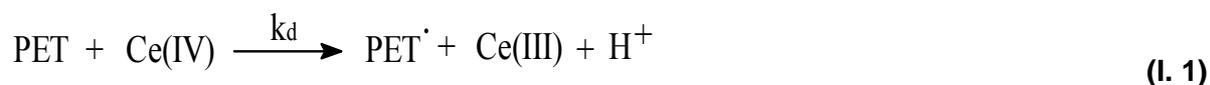
**Fukatsu, et al** [12] ont greffé l'acide acrylique sur les fibres de PET en utilisant le sel de Ce (IV) comme amorceur. Ils ont montré que l'hydrophilie du polyester a été améliorée grâce aux fonctions acides introduites à la surface des fibres.

**Suzuki et al** [13] ont étudié les différents paramètres qui régissent le greffage du Nylon 6 par des méthacrylates en présence des ions Ce(IV).

**Hawarth & Holkar** [14] ont utilisé l'ion cérium tétravalent pour greffer l'acide acrylique, la 2-vinyl pyridine et la 4-vinyl pyridine sur les fibres de Nylon 6,6 en présence d'acides minéraux. Ils ont constaté que les greffons sont répartis d'une manière homogène à la surface des fibres.

**Pradhan et al** [15] ont utilisé ce système d'amorçage pour greffer le méthacrylate de méthyle sur les fibres de polyester à des taux de greffage pouvant atteindre 50%. Ils ont proposé le mécanisme réactionnel suivant :

△ Amorçage

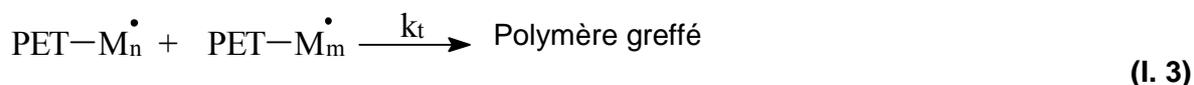


où PET = poly(éthylène téréphtalate) et M = monomère

△ Propagation



△ Terminaison



Ils ont montré que l'accroissement de la concentration en ion cérium de 0,5 à 2,5 10<sup>-2</sup> M entraîne une augmentation progressive du taux de greffage. L'élévation de la température, quant à elle favorise le gonflement de la fibre, améliore la mobilité du monomère et de l'amorceur et augmente la vitesse de diffusion du monomère et de l'amorceur du milieu réactionnel vers la fibre et la vitesse d'amorçage et de propagation de la réaction de greffage.

### I-2.1.1.2 Les ions vanadium (V)

La littérature a fait mention de plusieurs travaux au cours desquels l'ion vanadium a été utilisé comme système d'amorçage. On cite à titre d'exemple les travaux de **Mishra, et al** [16] qui ont ainsi greffé l'acrylamide sur le Nylon 6 en milieu aqueux. L'effet de la température, de la concentration en acide, et d'autres paramètres ont été étudiés au cours de leurs travaux. Ils ont conclu que le taux de greffage dépend de la température. Cette dépendance a été attribuée à la haute énergie d'activation, au gonflement du Nylon, ainsi qu'à la diffusion du monomère qui augmente avec l'élévation de la température.

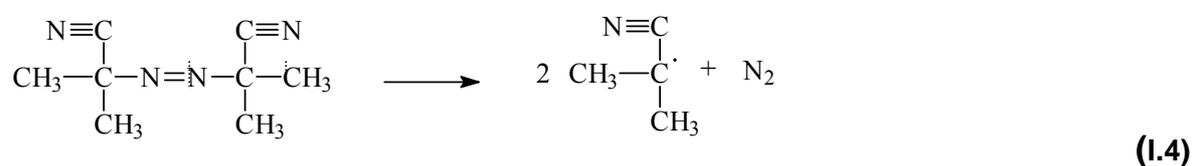
**Lenka et al** [17] ont greffé le méthacrylate de méthyle sur les fibres de poly(éthylène téréphtalate) en utilisant l'ion vanadium pentavalent comme système d'amorceur.

**Nayak et al** [18,19] ont étudié les réactions de greffage sur de la laine, de la soie et de la cellulose amorcées par les ions vanadium.

### I-2.1.1.3 L'azobisisobutyronitrile (AIBN)

Il est l'un des amorceurs les plus utilisés pour l'amorçage de la polymérisation des monomères vinyliques. **Bendak & Hebeish** [20] ont utilisé l'AIBN pour amorcer la réaction de greffage du méthacrylate de méthyle sur la laine. Ils ont déduit que l'effet combiné de l'ion cérium et de l'AIBN favorise un bon rendement de greffage des monomères vinyliques sur la laine.

L'AIBN a été utilisé également par des chercheurs égyptiens pour greffer des monomères vinyliques sur le Nylon 6,6 [21], ils ont étudié l'influence de la température, du milieu, réactionnel, du temps et de la concentration du monomère sur le rendement du greffage. Le mécanisme de décomposition de l'AIBN est illustré par le schéma réactionnel suivant :



### I-2.1.1.4 Les ions manganèse

Malgré le nombre considérable de travaux sur l'utilisation du permanganate de potassium pour la polymérisation des monomères vinyliques dans un milieu acide [22, 23, 24], très peu d'études ont contribué à la possibilité d'utiliser cet amorceur pour modifier les surfaces des fibres textiles par greffage chimique [25,26].

Toutefois, les surfaces des fibres de viscose, de coton et de Nylon 6 ont été modifiées par greffage chimique de l'acrylonitrile [27,28], de l'acrylate d'éthyle [29] et de l'acrylamide [24], [30] en utilisant le permanganate de potassium comme amorceur.

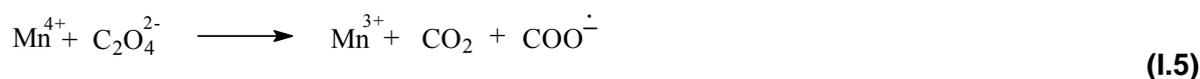
La surface du polyester a été amorcée également par une solution aqueuse de permanganate de potassium pour y greffer l'acrylamide lors des travaux de **Mishra & Triphatie** [31]. Le taux de greffage a été déterminé en fonction de plusieurs paramètres, tels que la concentration en monomère, la concentration en amorceur, la concentration en acide sulfurique, la température ainsi que la durée de la réaction.

Le greffage de l'acrylonitrile, du méthacrylate de méthyle et de l'acide acrylique sur les surfaces des fibres de Nylon 6 a été effectué en utilisant Mn(V) comme amorceur [32,33], le taux de greffage augmente fortement en augmentant la concentration en monomère, la température et la durée de la réaction. Le greffage a été effectué en milieu acide (acide nitrique, acide sulfurique, acide perchlorique et acide oxalique). Le rendement du greffage augmente avec la concentration en acide indépendamment de sa nature. Et dans le cadre

des mêmes travaux, il a été observé que pour le cas du méthacrylate de méthyle, le taux de greffage augmente avec la concentration en amorceur.

La surface du Nylon 6 a été modifiée par greffage de l'acrylamide [34], le système d'amorçage utilisé est le sulfate de Mn (III) dans une solution d'acide sulfurique. Pour une concentration en Mn(III) supérieure à 0,03M, le taux de greffage augmente avec la concentration en monomère et la température.

Le greffage du méthacrylate de méthyle sur la surface des fibres de polyéthylène téréphtalate a été effectué [35] en utilisant un système d'amorçage composé de permanganate de potassium, d'acide oxalique, et d'acide sulfurique. Dans ce milieu le Mn (IV) réagit avec l'acide oxalique et produit des radicaux libres de type carboxyle ( $\text{COO}^\cdot$ ) comme le montre le schéma réactionnel suivant :



D'autres auteurs [36] présentent le mécanisme suivant :



Quand ces radicaux libres formés au cours des deux mécanismes cités ci-dessus attaquent les fibres de PET, il se produit des macroradicaux de polyester ( $\text{PET}^\cdot$ ) selon le schéma réactionnel suivant :

#### ◆ Amorçage



#### ◆ Propagation



#### ◆ Terminaison



### I-2.1.1.5 Les ions persulfate et les ions perphosphate

#### ①- Les ions persulfate

L'utilisation des ions persulfate pour amorcer la polymérisation de certains monomères vinyliques remonte à l'année 1946 [37]. Des chercheurs Japonais, **Arai** et ses collaborateurs [38,39,40] ont effectué le greffage de monomères vinyliques sur la laine en utilisant le système redox persulfate-bromure de lithium.

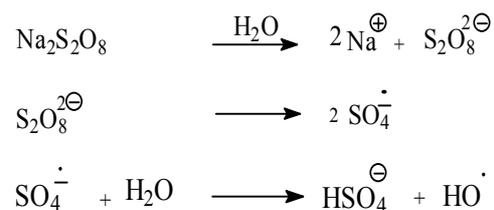
**Lenka** [41] a étudié le greffage du méthacrylate de méthyle sur le Nylon 6 en utilisant le système redox persulfate-Ag(I).

**Katake & Kojima** [42] ont greffé du styrène sur du Nylon teint en utilisant le système persulfate d'ammonium .

Les surfaces du poly(éthylène) et du poly(styrène) ont été modifiées par greffage de l'acrylamide, l'étape d'amorçage a été effectuée en traitant ces polymères dans une solution aqueuse de persulfate de sodium, ou par irradiation de type gamma dans l'eau [43]. L'objectif de cette modification est d'améliorer l'hydrophilie de ces polymères.

**Premamoy** et ses collaborateurs [44] ont utilisé le persulfate de potassium et le sulfate de cuivre comme système d'amorçage pour greffer un mélange d'acrylamide/ méthacrylate de méthyle à la surface des fibres de jute pour améliorer leurs propriétés mécaniques. Au cours d'une étude antérieure, la surface du Polyamide 66 a été modifiée [45] par greffage du méthacrylate de méthyle en utilisant le persulfate de sodium comme système d'amorçage.

Le mécanisme de formation de radicaux libres en milieu aqueux, est présenté par le schéma réactionnel suivant :



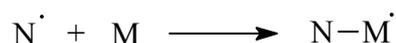
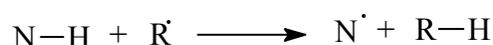
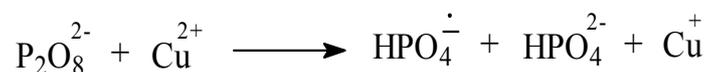
**Figure I.1** Schéma réactionnel de la décomposition du persulfate de sodium

#### ②- Les ions perphosphate

L'ion perphosphate a été utilisé comme amorceur pour greffer des monomères vinyliques sur la laine [46,47,48,49], la soie [50] et les fibres cellulosiques [51].

Le système redox perphosphate-Cu(II) a été utilisé comme amorceur pour greffer le méthacrylate de méthyle sur le Nylon 6 [52]. La réaction a été effectuée par addition de sels

inorganiques et le taux de greffage dépend de la capacité des sels à accélérer l'étape de la propagation. En outre, il a été constaté que la présence des ions Cu(II) facilite la dissociation du perphosphate pour produire des radicaux  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  et  $\text{HO}^{\cdot}$ . Ces radicaux réagissent avec le Nylon, produisant des macroradicaux de Nylon capable d'amorcer la réaction de greffage comme le montre le schéma réactionnel suivant :



–NH: Nylon 6

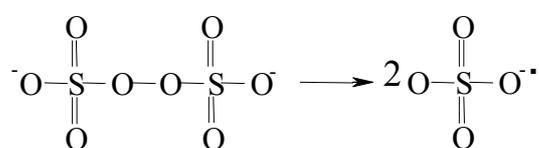
–N $^{\cdot}$  : Macroradical de Nylon 6

**Figure I. 2** Mécanisme réactionnel d'amorçage des fibres de Nylon 6 avec le système perphosphate-Cu(II)

#### **I-2.1.1.6 Les ions peroxodisulfate et peroxyphosphate**

Le greffage du poly(aniline) sur les fibres de nylon 6,6 en utilisant le peroxodisulfate comme amorceur a été reporté lors des travaux de **Anbarasan et al.** [53]. Le pourcentage de greffage a été déterminé en faisant varier les conditions de synthèse.

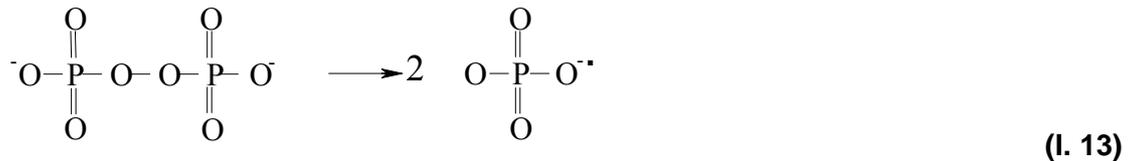
La mise en évidence du greffage à la surface des fibres de Nylon6,6 a été déterminée par la technique de la spectroscopie infrarouge (FTIR), par la méthode voltamétrique cyclique (CV), par une étude de la perte en poids ainsi que par la mesure de la conductivité électrique du polymère greffé. La décomposition du peroxodisulfate se fait selon ce mécanisme réactionnel :



(I. 12)

le peroxydiphosphate a été utilisé comme amorceur au cours des travaux de **Lenka** [54] pour le greffage du méthacrylate de méthyle sur des fibres de nylon 6. Le taux de greffage a été déterminé en faisant varier les conditions de synthèse. L'effet de sels neutres sur la réaction de greffage a été étudié également.

La décomposition du peroxydiphosphate s'effectue selon ce mécanisme réactionnel :

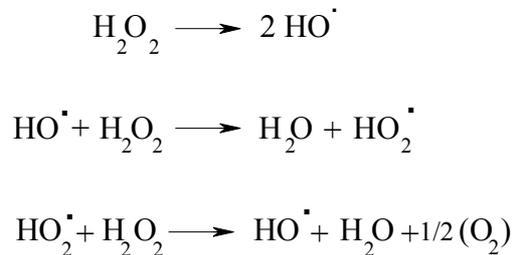


### I-2.1.1.7 Les systèmes Peroxydes

#### ①- Les hydroperoxydes

Les hydroperoxydes se décomposent en donnant naissance à des radicaux libres. Ces derniers créent par arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne macromoléculaire des sites radicalaires qui amorcent le greffage.

Plusieurs études ont été réalisées sur le greffage du poly(éthylène téréphtalate) en utilisant l'eau oxygénée comme amorceur. Différents types de monomères ont été greffés avec cette méthode d'amorçage tels que le méthacrylate de méthyle [55], l'acide acrylique [56] et un mélange d'acide acrylique et de styrène [57]. Plusieurs paramètres ont été étudiés tels que, la concentration de l'amorceur, le rapport acide acrylique/styrène, la température de la copolymérisation ainsi que le pH du milieu réactionnel. Dans ce cas la réaction est amorcée par les radicaux libres ( $\text{OH}^{\cdot}$ ) obtenus par la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  suivant ce mécanisme réactionnel :



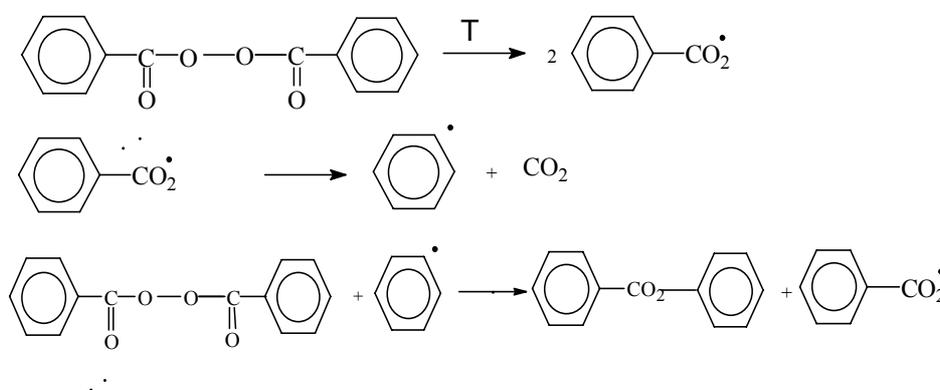
**Figure I. 3** Décomposition du peroxyde d'hydrogène

#### ②- Les peroxyde de benzoyle (POB ou $\text{Bz}_2\text{O}_2$ )

Le peroxyde de benzoyle a été utilisé pour greffer plusieurs monomères tels que le méthacrylate de méthyle [58,59], l'acrylate de méthyle [45], l'acide acrylique [46,60,61], le styrène [62,63] sur les fibres de polyamide.

Il a été utilisé également pour greffer quelques monomères sur les fibres de poly(éthylène téréphtalate) tels que le méthacrylate d'hydroxyéthyle [64], la 2-méthyl-5-vinylpyridine (2M5VP) [65], l'acide méthacrylique [66], le perfluorooctyl-2 éthanol acrylique [67] ainsi qu'un mélange de perfluorooctyl-2 ethanol acrylique et de stearyl méthacrylate [68] afin d'incorporer des monomères fluorés à la surface du polyester, dans le but d'améliorer l'hydrophobie et la résistance aux salissures de cette fibre.

Le schéma réactionnel de la décomposition du peroxyde de benzoyle se présente comme suit :



**Figure I. 4** Décomposition du peroxyde de benzoyle

### I-2.1.2 Amorçage par plasma

On désigne par plasma un milieu gazeux hors équilibre mettant en œuvre des espèces chargées (ions, électrons) et non chargées (molécules dissociées, particules excitées très réactives, radicaux...), ainsi que des radiations UV [69].

Les gaz sont des isolants électriques dans leurs états naturels, en effet ils ne contiennent pas de particules libres chargées mais seulement des molécules neutres. Néanmoins si ces gaz sont soumis à des champs électriques très intenses, ils deviennent conducteurs. Il se produit alors une décharge dans le gaz qui est due à l'apparition d'électrons et d'ions libres. Il apparaît un gaz ionisé qui contient des ions positifs et des électrons en quantité égale ainsi que des molécules neutres.

Il existe plusieurs sources d'énergie qui produisent des milieux plasmagènes : champ micro-ondes, induction radiofréquence, arc électrique, décharge couronne....

Un équipement peu coûteux peut être utilisé pour produire une large gamme de plasma et multiplier par conséquent, les applications industrielles. D'un point de vue théorique, le seul inconvénient, est que la composition chimique finale de la surface traitée n'est pas bien définie. Ce qui fait du traitement plasma un procédé difficilement reproductible.

### **I-2.1.2.1 Les différents types de plasma**

#### **① Plasma froid**

Pour l'obtenir, un gaz de pression inférieure à 2 hPa, est soumis à l'action d'un champ électrique intense, lui-même entretenu par un générateur électrique.

Les électrons libres créés lors de la décharge et accélérés par ce champ électrique entrent alors en collision avec les atomes ou molécules de gaz, ce qui provoque la formation d'ions positifs, d'électrons et de radicaux libres.

La relaxation des molécules ou atomes, de leur état excité à leur état fondamental, provoque l'émission de photons dans un domaine de longueur d'onde allant de l'UV lointain à l'IR lointain.

Ce milieu plasmagène est très réactif. En effet certaines espèces (ions, électrons et radicaux libres) sont elles-mêmes réactives. De plus, l'énergie des électrons et des ions accélérés ou des radiations UV est suffisante pour rompre la plupart des liaisons chimiques auxquelles correspond une énergie de liaison comprise entre 3 et 5 eV. On est dans une situation de non équilibre thermodynamique.

#### **② Plasma thermique**

Lorsque la pression est élevée (>500 hPa), la densité de particules est grande. Elle est de  $2,69 \cdot 10^{25}$  molécules/m<sup>3</sup> dans le cas d'un gaz parfait dans les conditions normales. La probabilité des chocs est donc assez forte. Les électrons entrent en collision avec les particules lourdes et perdent une partie de leur énergie au profit de ces dernières.

On tend ainsi à un certain équilibre énergétique et donc à une température uniforme des diverses particules. Ce type de plasma est donc en équilibre thermodynamique.

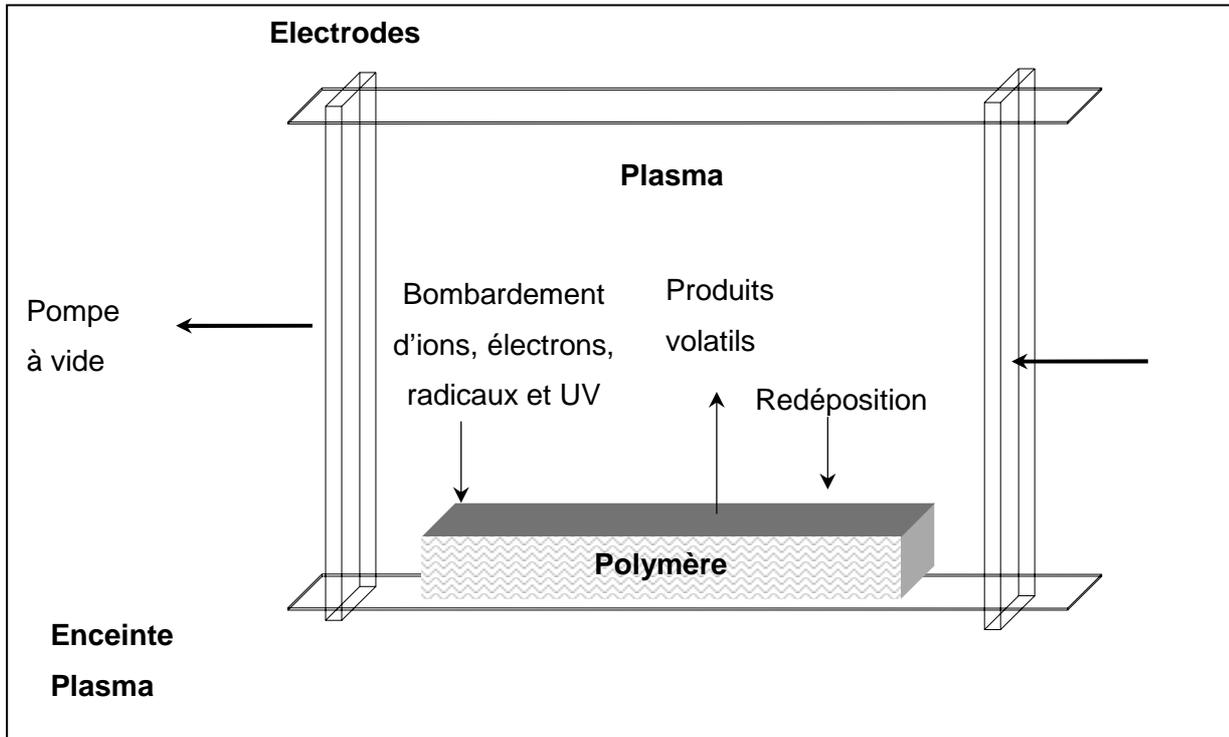
#### **③ Plasma intermédiaire**

Situé entre les deux plasmas précédents, leur non équilibre thermodynamique reste important. Ce plasma est une source très riche d'espèces chimiques réactives et de molécules excitées.

### I-2.1.2.2 Action d'un plasma sur la surface d'un polymère

Dans un milieu plasmagène, la surface d'un polymère subit donc un bombardement d'électrons, d'ions, de radicaux libres et de radiations UV (**Figure I.5**).

Celui-ci entraîne un départ de produits volatils du substrat vers le plasma.



**Figure I.5** Présentation schématique de l'interaction plasma-polymère

La technique de plasma trouve son application dans la modification de l'état de surface des polymères textile et le greffage.

Le poly(éthylène téréphtalate) a été traité dans un milieu plasma suivi d'un greffage d'acide acrylique [70,71,72,73]. La mouillabilité et les propriétés d'adhésion du PET ont été améliorées. Cette même technique a été utilisée sur le Nylon 6 pour greffer le 2-hydroxyéthyl méthacrylate [74].

Le greffage de l'acrylamide a été effectué sur la surface des fibres d'aramide (kevlar) après un traitement de plasma d'argon à froid et une exposition à l'air [75].

La surface du polyuréthane a été traitée également par un plasma d'argon froid afin de greffer à sa surface du poly(éthylène glycol) méthacrylate [76]. L'objectif de cette modification est d'améliorer la compatibilité des polyuréthanes avec le sang en vue d'une application biomédicale.

L'amorçage par le plasma a été utilisé lors des travaux de **Inagaki** [77] pour modifier la surface du poly(p-phenylène téréphtalamide) (PPTA : polyamide aromatique) et y greffer du glycidyl méthacrylate (GMA), dont l'objectif est d'améliorer l'adhésion entre les fibres de PPTA et une résine epoxy .

La stabilité dimensionnelle des étoffes en laine a été améliorée par un traitement de la surface par un plasma d'oxygène suivi d'un greffage de polymères siliconés lors des travaux de **Kim & Kang** [78].

### **I-2.1.3 Amorçage par irradiation**

C'est l'une des méthodes les plus importantes pour greffer une large gamme de monomères vinyliques sur une variété de polymères naturels et synthétiques.

En effet, avec cette méthode, des centres radicalaires peuvent être créés sur les chaînes macromoléculaires lorsqu'elles sont irradiées par la lumière ultraviolette (UV), ou des rayonnements ionisants, comme les rayons  $\gamma$  et les rayons x. Le rôle de ce type d'amorçage est d'exciter et d'ioniser. Les molécules et les ions excités, induisent des radicaux libres capables d'amorcer une réaction de greffage.

Les sources qui sont habituellement utilisées pour l'amorçage par irradiation sont :

irradiation par des rayonnements  $\gamma$ .

irradiation par des rayonnements UV.

L'amorçage par irradiation se base sur deux techniques différentes :

#### **▪ La pré-irradiation**

Des macro radicaux sont créés par irradiation sous vide. Le greffage s'effectue ensuite sur polymère pré – irradié en présence d'air.

#### **▪ L'irradiation simultanée ou mutuelle**

Le greffage s'effectue directement par irradiation simultanée du monomère et du substrat. La littérature à ce sujet est très riche.

En effet, la surface du polyester a été irradié par des rayonnements  $\gamma$  dans plusieurs travaux au cours desquels a été effectué le greffage du styrène [79], de l'acide acrylique [80], [81], [82] de l'acide méthacrylique [69], de l'acrylonitrile et de l'acétate de vinyle [69], [83]. Pour chaque cas le taux de greffage est déterminé et une investigation des différents paramètres qui influencent le rendement de la réaction de greffage a été effectuée.

L'amorçage des fibres de Nylon 6 par des rayonnements  $\gamma$  a été effectué également pour greffer plusieurs monomères, à titre d'exemple, le styrène [68], l'acide méthacrylique et le méthacrylate de méthyle [84], l'acide acrylique [69], l'acrylonitrile [85].

La surface du polyéthylène à haut module a été également modifiée par irradiation  $\gamma$  afin d' y greffer de l'acide acrylique [86]. L'objectif de cette modification est d'améliorer l'adhésion en

modifiant l'état de surface de ce polymère. L'effet du greffage sur l'adhésion fibre/matrice a été étudié selon la longueur des chaînes greffées, et leurs interactions avec la matrice, la solubilité, la mobilité des chaînes greffées, et la topographie de la surface par la technique de la microscopie électronique à balayage. De même l'hydrophilie du polyéthylène a été améliorée par un amorçage par rayonnement  $\gamma$  suivi d'un greffage de l'acrylamide à la surface de ce polymère [34].

L'amorçage par des rayonnements ultraviolets (UV) a été mentionné également dans de nombreuses études.

### **I-3 CARACTERISATION DES SURFACES GREFFÉES**

Etudier une surface, revient à l'étude de sa morphologie, (sa topographie et sa rugosité), de sa thermodynamique (étude du mouillage, et des interactions solides-liquides), et de la détermination de sa structure et de sa composition.

Nous allons suivre ce cheminement pour décrire chaque caractéristique de la surface d'un matériau, et plus particulièrement celle des polymères fibreux.

#### **I-3.1 Morphologie**

L'étude de la morphologie consiste à définir l'écart entre une surface réelle et une surface idéalement plane. Il faut donc observer la surface et l'analyser sous un angle géométrique.

La microscopie optique ainsi que la microscopie électronique à balayage fournissent des informations plus qualitatives que quantitatives.

Cependant, des techniques de microscopies à champ proche ont été développées au cours de ces dernières années et fournissent des informations plus fines sur l'état de surface des matériaux. Ces techniques ont l'avantage de sonder tous les matériaux et peuvent être appliquées dans divers environnements (atmosphères contrôlées ou non, liquides, vide) [87]. La première technique est la microscopie à effet tunnel (S.T.M), développé par **Binnig & Rohrer** en 1985 [88], ( découverte couronnée par le prix Nobel en 1986). Voyons quels sont les phénomènes physiques qui se créent au cours de l'étude de la topographie d'une surface.

##### **I-3.1.1 Approche physique**

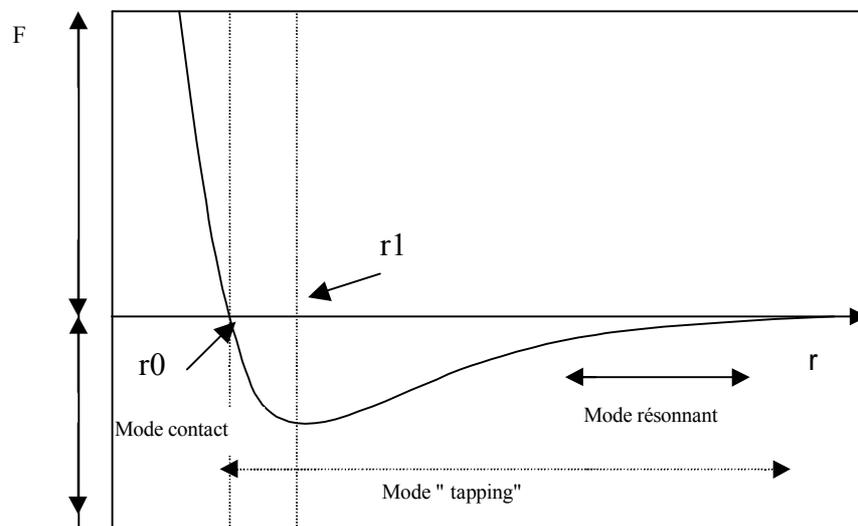
La microscopie à sonde locale est utilisée pour étudier à l'échelle nanométrique la topographie d'une surface. Elle consiste à approcher une pointe d'une surface et à réaliser une image topographique des mouvements de la pointe. La force qui s'exerce entre la pointe

de mesure et la surface résulte d'interactions complexes, caractérisées par le potentiel de Lennard - Jones illustré par l'équation (I.14)

$$U_{L-J} = \frac{C_1}{r^{12}} - \frac{C_2}{r^6} \quad (\text{I.14})$$

Le premier terme de cette expression traduit la répulsion des nuages électroniques, alors que le deuxième représente, les interactions attractives de type Van der Waals.  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes.

La force d'interaction entre deux atomes est présentée par la **Figure I.6**



**Figure I.6** Force d'interaction entre deux atomes

En  $r_0$ , la force est nulle, le potentiel est au minimum, le système est stable. Selon les domaines de distances dans lesquels on travaille, plusieurs modes d'AFM sont définis:

- ✦ Si  $r < r_0$  : la force est répulsive, l'AFM est dit en mode contact ou répulsif.
- ✦ Si  $r > r_1$  : la force est attractive et diminue en intensité, l'AFM est dans ce cas en mode résonnant.

Le mode "tapping" ou mode contact discontinu opère dans une large gamme de distances.

En théorie, le domaine attractif de Van Der Waals est séduisant car il permet d'utiliser des forces très faibles ( $10^{-10}$ - $10^{-11}$ N), ce qui garantit une mesure non destructive. Dans le domaine répulsif, pointe et surface sont en contact par leurs nuages électroniques. La force appliquée est ainsi plus importante, typiquement de l'ordre de  $10^{-8}$ N, et elle varie avec la

distance entre la pointe et la surface. Avec l'introduction de la microscopie à force atomique, ce mode de fonctionnement a été utilisé dans plusieurs travaux pour imager les surfaces des polymères, et plus particulièrement celles des fibres [89, 90, 91, 92, 93 ]

### I-3.1.2 Mesure de la rugosité

Selon la norme AFNOR E 05-15, la rugosité ( $R_a$ ) représente une moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts du profil  $Z_i(x, y)$  par rapport à la ligne moyenne [89]. Elle est définie par l'équation suivante :

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |F(x,y)| dx dy \quad (I.15)$$

Le paramètre de la rugosité  $R_a$  a été étudié dans plusieurs travaux mentionnés dans la littérature. **Miller et al** [90] ont déterminé l'effet de la rugosité, sur les propriétés de mouillage d'un film de PTFE. Les valeurs d'angles de contact de l'ordre de  $150^\circ$  ont été justifiées par une rugosité moyenne élevée de la surface du film.

**Wolf et al** [91] ont utilisé la technique d'AFM pour expliquer l'existence d'une hystérésis de mouillage avec le glycérol au niveau des fibres de verre ensimées. Ils ont déduit par le calcul de  $R_a$ , que la rugosité de la surface n'est pas la cause de l'hystérésis de mouillage mais c'est plutôt l'hétérogénéité chimique de ces fibres qui contribue à l'existence de ce phénomène.

Au cours d'autres travaux [67,68], la technique d'AFM a été utilisée pour caractériser l'état de surface des fibres de PET greffées par des monomères fluorés. Il s'est avéré que la rugosité moyenne diminue à partir d'un taux de greffage de l'ordre de 3%. Ce résultat a été expliqué par un dépôt plus important des chaînes de greffons à la surface de la fibre, qui devient ainsi plus lisse et plus homogène chimiquement.

La liste des travaux où la technique d'AFM a été utilisée pour caractériser les fibres naturelles et synthétiques n'est pas exhaustive, la littérature fait mention de plusieurs travaux effectuées sur la laine [92], les fibres de carbone [93], les fibres de verre [94], le kevlar [95]...etc

### I-3.2 Caractérisations thermodynamiques

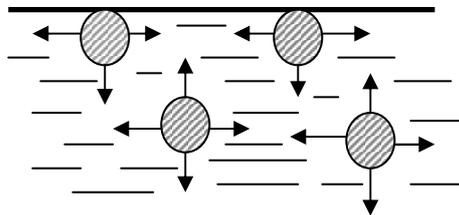
La thermodynamique permet de montrer qu'une quantité caractéristique de la surface appelée la tension superficielle  $\gamma$  est reliée à un potentiel thermodynamique [75]. Sachant que tout système évolue de manière à rendre minimum un tel potentiel, on pourra prévoir ce que deviendra une surface quand on modifiera certaines variables thermodynamiques.

Il s'agit dans cette partie d'étudier les interactions liquides – solides. C'est à dire déterminer ce que sont la tension superficielle et l'énergie de surface, autrement dit quelles sont les forces qui se développent à la surface d'un liquide ou d'un solide.

Nous étudierons ce qui se passe si on dépose une goutte de liquide sur la surface d'un solide. Si elle s'étale ou si elle forme un angle de contact. Généralement, la quantification de cette interaction liquide – solide sera explicitée par les différentes techniques de mesure d'angles de contact formés entre la goutte de liquide et le solide.

### I-3.2.1 Tension et énergie superficielle de liquide et de solide

Les formes des films de savon ou celles d'interfaces liquides - air en absence de forces extérieures sont la conséquence de la tension superficielle. Celle-ci résulte d'une anisotropie des forces subies par les molécules au voisinage de l'interface liquide - vapeur. Dans le fluide, les interactions entre les molécules s'équilibrent. Par contre à l'interface entre la phase vapeur et la phase liquide, les molécules du fluide vont subir deux types d'action. L'une provenant des molécules qui l'entourent (**Figure I.7**) et l'autre des molécules de la vapeur. Cette anisotropie tend à minimiser l'aire d'interface liquide – atmosphère.



**Figure I.7** Le déséquilibre des forces s'exerçant sur les molécules en surface du fluide engendre la tension superficielle

Supposons que l'on forme un film de fluide s'appuyant sur un cadre dont un des côtés de longueur  $l$  est mobile. Pour maintenir le côté mobile en équilibre, il faut exercer une force  $\vec{F}$  dont le module est proportionnel à la longueur  $l$ .  $F=2\gamma l$  où  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide. Le facteur 2 provient de l'existence de deux interfaces,  $\gamma$  est donc d'une force par unité de longueur et s'exprime en dynes/cm ou N/m.

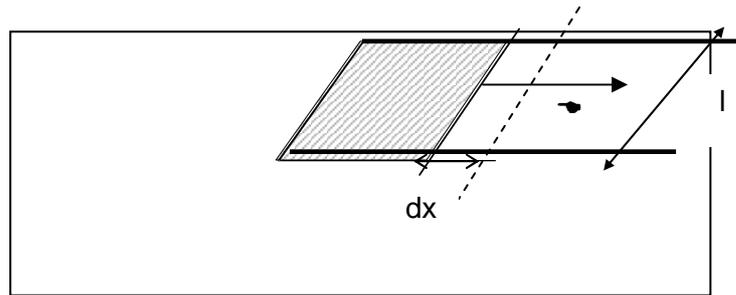


Figure I.8 Schéma d'une lame liquide

Le travail nécessaire pour déplacer le côté mobile du cadre d'une longueur  $dx$  est

$$dw = 2\gamma_l dx = 2\gamma ds \quad (\text{I.16})$$

$\gamma$  est donc un travail par unité d'aire.

A partir de l'énergie de surface on peut introduire la notion du travail d'adhésion et du travail de cohésion.

### I-3.2.2 Travail d'adhésion et travail de cohésion

Le travail d'adhésion, correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour séparer à l'infini et d'une façon réversible deux surfaces ① et ② non miscibles. La séparation produit alors deux surfaces unitaires et identiques.

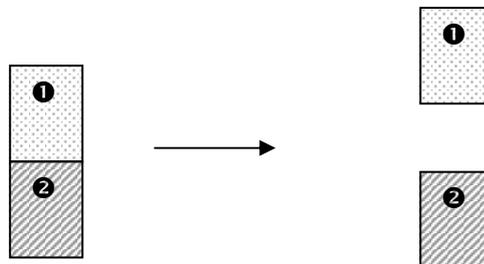


Figure I.9 Travail d'adhésion

En d'autres termes c'est le travail qu'il faut fournir contre les forces d'attraction intermoléculaires de la phase 1 et de la phase 2. Le travail d'adhésion est exprimé par la relation de Dupré [96]

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (\text{I.17})$$

Avec :

$W_a$  : travail d'adhésion

$\gamma_1$  : tension de surface de la phase 1

$\gamma_2$  : tension de surface de la phase 2

$\gamma_{12}$  Est la tension interfaciale entre la phase 1 et la phase 2

Si la phase 1 est identique à la phase 2, on parle dans ce cas particulier, de travail de cohésion. Ainsi la tension interfaciale devient nulle puisqu'il s'agit d'une seule phase, et le travail de cohésion n'est autre que le double de l'énergie de surface :

$$W_c = 2\gamma \quad (\text{I.18})$$

Cette relation suppose qu'après décohésion, il n'y a pas une réorganisation des surfaces.

Partant du fait que toutes les forces de cohésion [97] agissent de manière indépendante, l'énergie de surface peut être exprimé par une somme de plusieurs composantes :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^i + \gamma^c + \gamma^m \dots \quad (\text{I.19})$$

Chaque indice fait référence à un type d'interaction respectivement dispersive, polaire, ionique, covalente, métallique...

Il est à signaler que dans le cas général de l'interaction d'un solide avec des solides ou des liquides qui ne sont pas susceptibles d'échanger des liaisons de type ioniques, covalentes ou autre, seuls interviennent les termes  $\gamma^d$  et  $\gamma^p$  (I.20)

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (\text{I.20})$$

La décomposition de l'énergie de surface en plusieurs termes est indispensable afin de pouvoir comprendre et expliquer les interactions entre une surface et un autre milieu. Les interactions de type dispersives peuvent être déterminé analytiquement contrairement aux interactions de type non dispersives (polaires), qui sont difficilement quantifiables. En effet ces dernières sont soit considérées comme des interactions acide-base [98], soit décomposés en deux parties [99], l'une comprenant les interactions polaires (Keesom et Debye) et l'autre, les liaisons hydrogène.

### I-3.2.3 Le coefficient d'étalement

Le paramètre d'étalement  $S$  a été défini par **Cooper & Nuttal** [100] dans le cadre de leur travaux sur l'étalement d'insecticides sur des feuilles et a la forme suivante:

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (I.21)$$

En supposant que notre système est composé de trois phases : solide -liquide- vapeur. La valeur de  $S$  permet de prédire le comportement du fluide vis à vis de la surface. Deux cas de figure peuvent se présenter :

Si  $S > 0$ , le liquide s'étale sur le solide.

Si  $S < 0$ , le liquide mouille partiellement le solide et l'angle de contact est donné par la relation de Young.

De nombreux auteurs tels que **De Gennes** [101] ont rapporté de grandes différences entre  $\gamma_{sv}$  et  $\gamma_s$ , alors qu'en pratique on peut ignorer la différence entre  $\gamma$  et  $\gamma_{lv}$ .

Si l'on considère un film épais d'un fluide non volatil sur une surface plane, son supplément d'énergie libre par unité de surface est:

$$F^\sigma = \gamma + \gamma_{sl} \quad (I.22)$$

Si le solide est sec et propre, l'énergie libre de l'interface correspondante est illustrée par cette équation :

$$F_s^\sigma = \gamma_s \quad (I.23)$$

On remarque que le paramètre  $S$  d'étalement correspond à la différence entre ces deux quantités :

$$S = F^\sigma - F_s^\sigma \quad (I.24)$$

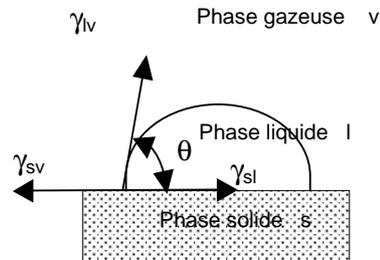
Une valeur positive de  $S$  indique que l'étalement du liquide sur la surface est thermodynamiquement favorable, c'est le cas du mouillage total.

Par contre si  $S$  est négatif il y a non mouillage ou mouillage partiel.

D'autre part **F.Brochard** [102] a montré en caractérisant l'étalement du liquide sur des surfaces cylindriques, l'existence d'un coefficient d'étalement critique  $S_c$  correspondant à la transition entre une goutte et un manchon de liquide.

### I-3.2.4 Angle à l'avancé et angle au retrait

Young a introduit pour la première fois la notion d'énergie de surface [103] lorsqu'il proposa le traitement mathématique de l'équilibre d'une goutte de liquide sur une surface plane dans le cas d'un mouillage partiel (**Figure I.10**).



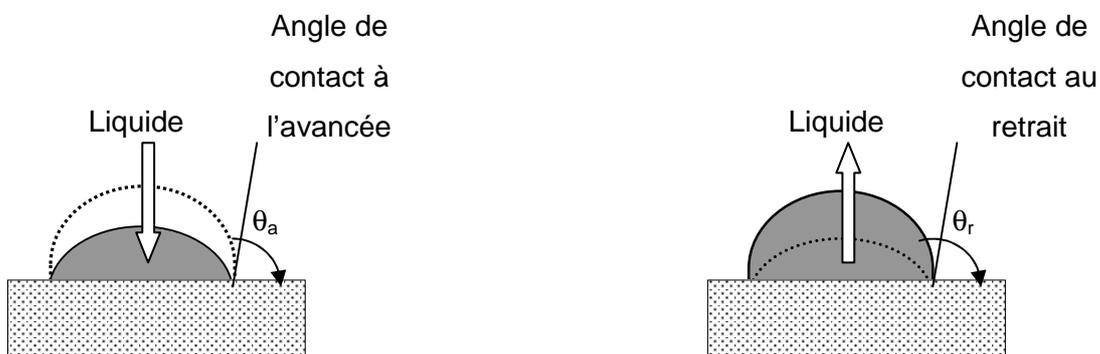
**Figure I. 10** Modèle de Young

A l'équilibre, l'angle de contact est alors décrit par l'équation de Young :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (\text{I.25})$$

Cette relation définit un angle de contact unique pour un système donné liquide -solide-vapeur, le solide étant supposé lisse, homogène, et indéformable.

En pratique l'angle obtenu est compris entre deux valeurs : angle de contact à l'avancée  $\theta_a$  (c'est la valeur maximum) obtenu lorsque le front du liquide avance et l'angle de contact à la reculée  $\theta_r$  (c'est la valeur minimum), obtenu lorsque le front du liquide recule, l'aire de contact liquide- solide restant constante. Une méthode de détermination de ces angles consiste à remplir puis vider une goutte en gardant la surface de contact solide - liquide constante (**Figure I.11**).



**Figure I. 11** Angle au retrait et angle à l'avancée

Une autre méthode de mesure de ces angles de contact, consiste à déposer une goutte sur un plan incliné d'un angle  $\alpha$  avec le plan horizontal. L'angle  $\alpha$  est choisi de telle façon que la goutte soit à la limite du décrochage.

**Nguyen et al** [104] ont mesuré le volume maximum de la goutte qui adhère à une surface inclinée, ainsi que les angles au retrait et à l'avancé. Un paramètre d'hystérésis est étudié. Celui-ci est égal à la différence des cosinus des angles de contact au retrait et à l'avancée. Les données expérimentales confirment la pertinence de la théorie exposée par **Dussan & Chow** [105], qui prédit le volume maximal de la goutte à partir des angles au retrait et à l'avancée, de l'angle d'inclinaison du solide et de la tension superficielle du liquide.

Cette différence entre  $\theta_r$  et  $\theta_a$  est appelée hystérèse (ou hystérésis) de l'angle de contact et elle est attribuée à des défauts ou hétérogénéité physiques ou chimiques de la surface. Dans ce qui suit nous décrivons les différentes causes qui contribuent à l'existence de l'hystérésis de mouillage.

### I-3.2.5 Causes de l'hystérésis de mouillage

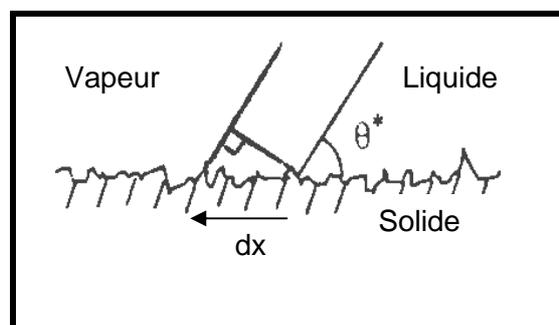
L'hystérésis du mouillage est dû à plusieurs facteurs mentionnés dans les travaux de **R.J.Good** [106] tels que : la rugosité, l'hétérogénéité de surface, la diffusion, la mobilité et le retournement des groupements chimiques à la surface. Nous allons décrire l'action de chacun de ces facteurs.

#### I-3.2.5.1 Rugosité

Une des premières tentatives pour comprendre l'influence de la rugosité sur l'angle de contact est effectuée par **R.J Wenzel** [107].

Il a montré que l'angle de contact  $\theta^*$  mesuré sur une surface rugueuse peut être évalué en considérant un petit déplacement  $dx$  de la ligne de contact parallèlement à la surface.

( **Figure I.12** ).



**Figure I.12** Déplacement de la ligne de contact sur une surface rugueuse [105]

Les énergies de surface changent d'une quantité  $dE$  qui s'écrit par unité de longueur de la ligne de contact :

$$dE = r(\gamma_{sl} - \gamma_{sv})dx + \gamma_{lv} dx \cos \theta^* \quad (I.26)$$

Où  $r$  est la rugosité du solide.

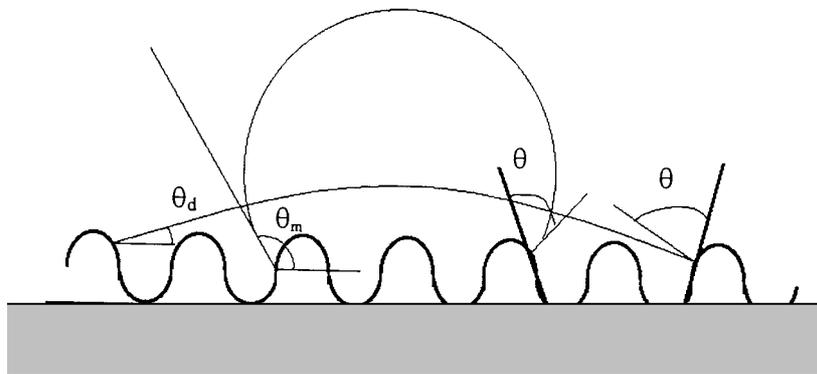
✓ si  $r=1$ , le minimum de  $E$ , qui définit l'équilibre, donne la relation de Young (I.25) qui est en effet établie pour un solide lisse idéal.

✓ si  $r > 1$ , la condition d'équilibre conduit à la relation de Wenzel :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (I.27)$$

Où  $\theta$  est l'angle de contact de Young (équation I.25), c'est l'angle de contact intrinsèque au solide. La relation de Wenzel montre que si  $\theta$  est inférieur à  $90^\circ$ , l'angle de contact diminue quand la rugosité augmente. Tandis que si  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$ , l'angle de contact augmente avec la rugosité.

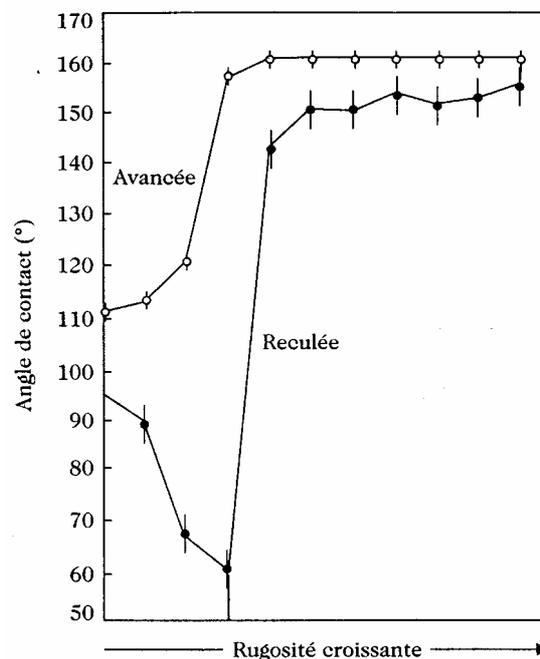
Un modèle représentatif de l'influence de la rugosité sur l'hystérésis de mouillage consiste à déposer une goutte de liquide sur une surface homogène chimiquement et possédant une rugosité de forme sinusoïdale. Ceci est illustré par la **figure I.13**:



**Figure I.13.** Configuration d'une goutte déposée sur une surface ayant une rugosité sinusoïdale

Le liquide peut prendre deux positions d'équilibre selon qu'il avance ou recule. Ces deux positions sont caractérisées par les angles  $\theta_m$  et  $\theta_d$ . Cette approche très schématique permet de bien visualiser les effets de la rugosité sur l'hystérésis de mouillage mais reste très éloignée des observations expérimentales qui s'effectuent rarement sur des solides ayant

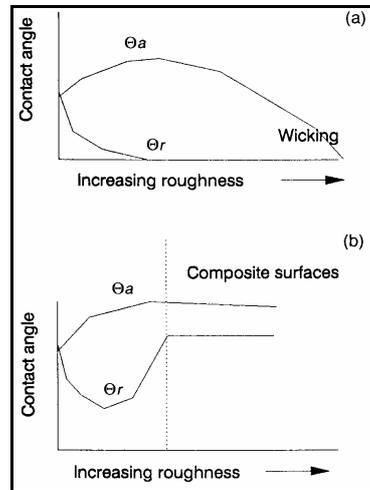
une rugosité homogène. L'expérience fondamentale de **Johnson & Dettre** [108] montre qu'il n'existe pas nécessairement un scénario unique pour comprendre l'influence de la rugosité sur les propriétés de mouillage d'un solide. On y distingue en effet deux comportements selon la valeur de la rugosité  $r$ , à faible rugosité, l'angle à l'avancée augmente régulièrement avec  $r$ , tandis que l'angle à la reculée décroît. Ceci est compatible avec la loi de Wenzel (en considérant que l'angle à la reculée à rugosité nulle est inférieur à  $90^\circ$ , si bien que l'effet de la rugosité est bien de le faire décroître). Puis, au delà d'un seuil en rugosité, les deux angles sautent discontinûment à une valeur très élevée : nous interprétons cette transition comme conséquence de la formation de poches d'air sous la goutte, à cette rugosité (et au delà) (**Figure I.14**)



**Figure I.14.** Variation de l'angle à l'avancée (point blancs) et l'angle à la reculée (points noirs) en fonction de la rugosité du substrat [109].

L'hystérésis de l'angle de contact, qui est une indication du degré d'hétérogénéité du solide, décroît alors très fortement, quoique la rugosité augmente : ce paradoxe est aisément levé si l'on considère que le substrat s'homogénéise dès qu'il est composé majoritairement d'air [110]. Récemment, **J.D. Miller et al** ont déterminé la rugosité d'un film de PTFE, à l'aide d'un microscope à force atomique, et ont trouvé que les propriétés de mouillage de ce polymère dépendent également de la valeur de la rugosité  $r$  [111]. En d'autres termes, la mesure ainsi que l'analyse de l'hystérésis de mouillage permet d'avoir des informations sur la structure de la surface du solide. La **Figure I.15**, illustre le comportement théorique de l'angle de contact

à l'avancée et à la reculée pour des surfaces qui ont des angles de contact selon la théorie de Young ( $\theta_Y$ ) supérieurs (b) ou inférieurs (a) à  $90^\circ$ .



**Figure I. 15.** Evolution théorique de l'angle de contact à l'avancée et à la reculée en fonction de la rugosité de la surface [112]

Néanmoins, **J.D.Eick & Co** [113] ont montré que la rugosité n'a pas d'influence sur l'angle de contact lorsque  $r$  est inférieur à  $0,1\mu\text{m}$ .

### I-3.2.5.2 Hétérogénéité

**A.B.D Cassie** [114] a montré que lorsque la surface d'un solide lisse est composée de deux éléments différents A et B, l'angle de contact d'un liquide sur une telle surface est donnée par la relation:

$$\cos\theta = x_A \cos\theta_A + x_B \cos\theta_B \quad (\text{I.28})$$

Où  $x_A$  et  $x_B$  représentent les fractions de surface occupées par les éléments A et B,  $\theta_A$  et  $\theta_B$  étant leurs angles de contact intrinsèques.

A partir de la relation de Cassie, **Johnson & Dettre** [108] ont établi un diagramme type qui traduit l'influence de la composition de la surface en éléments A et B sur les angles à l'avancée et à la reculée. Ils ont abouti au fait que l'angle de contact à l'avancée est sensible aux surfaces de haute énergie contenant des défauts de basse énergie, tandis que l'angle de contact à la reculée est sensible aux surfaces de basse énergie contenant des défauts de haute énergie. Ils ont montré que la rugosité ainsi que l'hétérogénéité de la surface, contribuent à l'existence des configurations métastables séparées par des barrières d'énergie. La configuration ayant l'énergie la plus faible correspond à un angle de contact calculé à partir de l'équation de Wenzel dans le cas d'une surface rugueuse.

**Joanny & de Gennes** [115] ont proposé un nouveau modèle théorique de l'hystérésis de mouillage d'une surface rugueuse et hétérogène. Ces deux types de défauts sont considérés comme des points d'ancrage de l'interface air- liquide. Si le nombre de ces points d'ancrage est limité, une formule permet de définir les angles de contact à l'avancée et à la reculée en termes de distributions de la taille et de la forme de défauts. Mais cette méthode est limitée car elle ne s'applique que si le nombre de défauts reste faible et si l'angle de contact intrinsèque est fini et petit.

De nombreux modèles existent pour expliquer l'hystérésis de mouillage. Toutefois dans la réalité, les surfaces ne présentent pas de rugosité ou d'hétérogénéité répartie d'une façon homogène. Et la plupart du temps, les surfaces sont à la fois rugueuses et hétérogènes. Nous sommes donc à la présence de deux distributions aléatoires. En plus de la rugosité et de l'hétérogénéité de surface d'autres phénomènes peuvent occasionner des hystérésis de mouillage: la diffusion et le retournement des fonctions chimiques à la surface. Ces effets sont surtout spécifiques aux polymères.

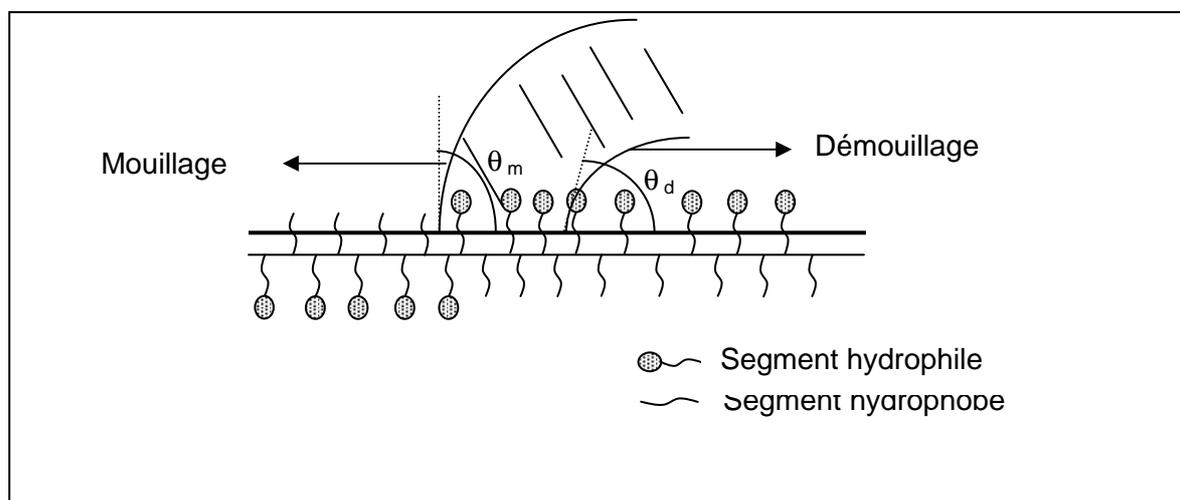
#### **I-3.2.5.3 Diffusion**

Lorsqu'un liquide apolaire est déposé sur un polymère, le liquide pénètre dans le solide et il y a un phénomène de gonflement. Il est d'autant plus important que les paramètres de solubilité du solide et du liquide sont proches. L'angle de contact au mouillage ne serait pas affecté par ce phénomène de diffusion. Ceci n'est pas le cas au démouillage où le liquide est en contact avec une surface hétérogène constituée de polymère et de liquide. La diffusion joue donc un rôle considérable au démouillage mais ses effets sont difficiles à quantifier.

#### **I-3.2.5.4 Mobilité et retournement**

**Schultz** [116] et **Yasuda et al** [117] montrent que le fait d'immerger des matériaux, obtenus par copolymérisation ou polycondensation ainsi que des polymères greffés, pendant des durées variables dans des milieux de différente polarité (air, eau, alcane) entraîne des variations de la composition chimique de la surface et donc de l'énergie de surface. Ces variations s'expliquent par la réorientation des fonctions de surface. Cette réorientation minimise la tension interfaciale et permet d'atteindre un état thermodynamiquement stable. La mobilité des chaînes macromoléculaires dépend de la température, si la température est inférieure à la température de transition vitreuse, la cinétique de retournement est trop lente pour affecter la mesure. Par contre si la température est supérieure à la température de transition vitreuse on observera le phénomène de retournement de fonctions de surface et la mesure sera affectée [117].

Pour des homopolymères polaires, le même type de comportement a été mis en évidence [116]. **Holly et Rejfo** modélisent la réorientation des fonctions de surface en fonction de l'environnement (**Figure I.17**), [118]



**Figure I.16.** Modèle de réorientation des fonctions hydrophiles et hydrophobes à la surface lors du mouillage par un liquide polaire [118].

D'après ce modèle, lorsqu'un liquide polaire avance sur le solide dont la mobilité moléculaire est importante, il rencontre une surface de faible énergie et forme ainsi un angle au mouillage important. La présence du liquide modifie la surface du solide par un retournement des molécules de surface. Dès lors, lorsque le liquide se retire, la surface n'est plus celle d'origine et l'angle au démouillage est plus faible.

Comme pour les phénomènes de diffusion ou les surfaces de grande rugosité, nous pouvons assimiler les phénomènes de retournement moléculaire à des systèmes hétérogènes où le mouillage se fait sur des surfaces de faible énergie et le démouillage sur des surfaces de haute énergie.

### I-3.2.6 Techniques de mesure de l'angle de contact

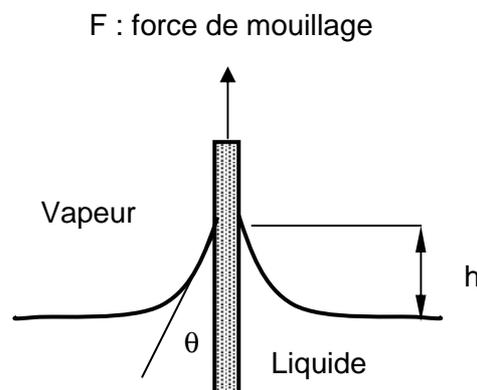
La mesure de l'angle de contact est une des techniques les plus anciennes pour étudier la nature des surfaces solides [97].

Les méthodes de mesure ont été développées surtout pour des surfaces planes et ne donnent pas de résultats précis et reproductibles pour des surfaces non planes. Toutefois plusieurs techniques ont été mises au point pour mesurer l'angle de contact sur des fibres textiles et caractériser ainsi leur état de surface.

### **I-3.2.6.1 Méthode de Wilhelmy (ou méthode tensiométrique)**

**Collins** [119] fût un des premiers à mettre au point une technique qui permet de mesurer l'angle de contact entre les fibres et les liquides. La méthode est basée sur le principe de la balance de Wilhelmy, et permet en outre de déterminer le périmètre des fibres si la tension superficielle du liquide est connue, et inversement. Ses expériences avec des fibres de coton et une série de solutions organiques ont montré que cette méthode donne des valeurs de périmètre des fibres proches de celles obtenues aux microscopes, démontrant ainsi la validité de la mesure.

Le principe de la méthode consiste à faire subir un cycle d'immersion - émergence à un échantillon solide (généralement une fibre ou une lame ayant une épaisseur négligeable devant sa longueur). La détermination de l'angle de contact peut être effectuée en mesurant la force exercée sur la fibre plongeant verticalement dans le fluide à vitesse constante. En effet lorsque la fibre entre en contact avec le liquide, il se forme un ménisque, où  $\theta$  définit l'angle de contact entre la fibre et le liquide (**Figure I.17**)



**Figure I.17** Liquide soulevée par une fibre par la technique de tensiométrie

La hauteur  $h$  du ménisque est donnée par cette relation [120] :

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma_l}{\rho g}} (1 - \sin \theta) \quad (\text{I.29})$$

Où,  $\gamma_l$  est la tension superficielle du liquide,  $\rho$  sa densité et  $g$  l'accélération de la pesanteur. Le ménisque est en position d'équilibre mécanique. Ainsi les pressions superficielles et hydrostatiques s'équilibrent. Le poids  $P$  du liquide soulevé par une fibre de faible diamètre est donc :

$$P = p\gamma_l \cos\theta - v\rho g \quad (I.30)$$

Où  $v$  est le volume de liquide déplacé et  $p$  le périmètre de la fibre. Etant donné le faible diamètre des fibres, la valeur de la poussée d'Archimède ( $V\rho g$ ) peut être négligée devant le terme  $p\gamma_l \cos\theta$ . La détermination de l'angle de contact  $\theta$  se fait à partir de l'équation (I.30) qui peut être mise sous la forme suivante :

$$\cos\theta = \frac{P}{p\gamma_l} = \frac{mg}{p\gamma_l} \quad (I.31)$$

Il existe dans la littérature d'autres méthodes de mesure d'angle de contact qui ont presque le même principe que la méthode tensiométrique :

En effet **Grindstaff** [121] a mis au point un appareil pour mesurer les angles de contact sur des fibres verticales très fines. Sa technique consiste à immerger la fibre et à la pencher jusqu'à ce que la surface du liquide fasse un angle droit avec la fibre. Cette méthode n'est cependant pas très précise pour les faibles angles de contact.

**Kumar & Hartland** [122] ont mesuré les angles de contact d'une goutte de liquide organique sur des fibres verticales dans l'eau. Ils ont démontré l'existence de deux valeurs critiques du rayon de la goutte en dehors desquelles on ne peut obtenir des formes axisymétriques. Les résultats expérimentaux s'accordent avec la solution numérique qu'ils ont développée.

### I-3.2.6.2 Méthode de la goutte posée

**Minor & Schwartz** [123] ont étudié le mouillage des fibres textiles horizontales. Trois situations se présentent en général. La première correspond à un angle de contact égal ou proche de  $0^\circ$ . La deuxième est pour un angle de contact élevé où la goutte n'entoure pas complètement la fibre et reste sur un côté. Un troisième cas de figure correspond à la disparition totale de la goutte après étalement. La forme précise de ces gouttes dépend de leur volume.

**B.J.Caroll** [124,125,126] a étudié pendant des longues années la forme des gouttes des liquides sur des fibres. Il a décrit une méthode d'expérimentation [122] analogue à celle utilisée pour des surfaces planes c'est à dire observation de la goutte posée sur la fibre et la mesure de certains paramètres géométriques pour calculer l'angle de contact. La théorie permet aussi de calculer le volume de la goutte, les aires de contact fibre -liquide et la pression interne de Laplace de la goutte.

La mesure directe de l'angle de contact entre une goutte et une fibre est difficile à réaliser. Le calcul de cet angle est la possibilité la plus rigoureuse. En effet, le rayon de courbure du ménisque de la goutte déposée est trop important pour réaliser une mesure directe par le tracé d'une tangente. La forme est déterminée par l'équilibre des forces interfaciales et

hydrostatiques entre les phases liquides et gazeuses. C'est l'équation de Laplace qui est à la base du calcul du profil d'une goutte sur une fibre :

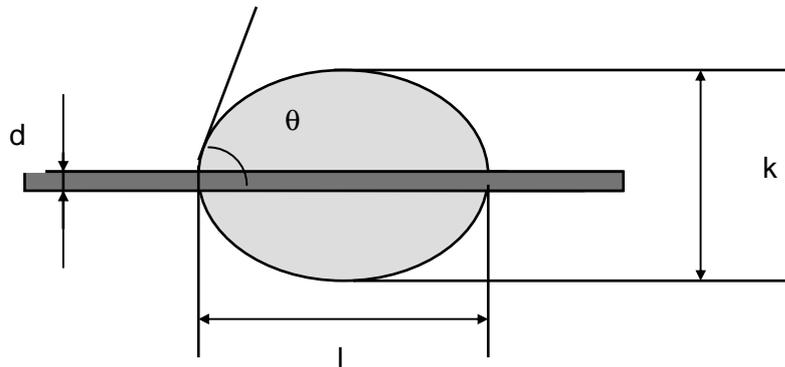
$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{I.32})$$

Dans le cas des gouttes de faible taille, c'est à dire quand l'effet de la gravité est négligeable, la condition d'équilibre est telle que la différence de pression à l'interface est constante

$$\Delta P = \gamma \left[ \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right] = \text{Constante} \quad (\text{I.33})$$

On a recours à l'outil informatique pour la détermination de l'angle de contact [127, 128]. Des programmes ont été réalisés à partir des travaux de **Caroll** [124] et **Yamaki & Katayama** [129]. Ces derniers ont établi une relation entre l'angle de contact d'une goutte sur un monofilament et les paramètres du profil du liquide sur la fibre.

La détermination de l'angle de contact revient donc à mesurer les dimensions de la goutte, à savoir la hauteur (  $k$  ), la longueur (  $l$  ) ainsi que le diamètre (  $d$  ) du monofilament. (**Figure I.18**)



**Figure I.18.** Méthode de la goutte posée

Un programme informatique a été élaboré [128], qui permet de calculer l'angle de contact  $\theta$  par dichotomie à partir des équations suivantes développés par **Yamaki & Katayama** [129].

$$\text{Equation 1 :} \quad d^2y/dx^2 = -C \left[ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right]^{3/2} + \frac{\left[ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right]}{x}$$

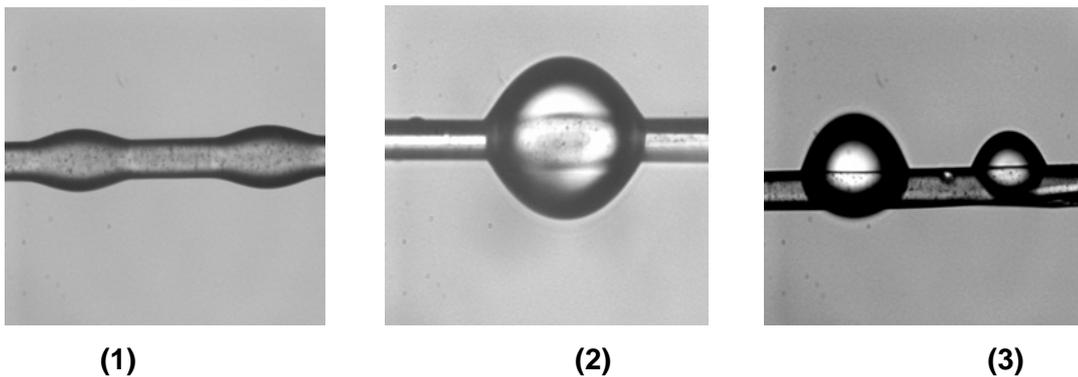
$$\text{Equation 2 :} \quad Y_i = Y_{i-1} + \left[ \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=x-i} \right] \Delta x$$

$$\text{Equation 3 : } \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=x_i} = \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=x_i} + \Delta x \left( \frac{d^2y}{dx^2} \right)_{x=x_i-1}$$

Les équations 2 et 3 représentent une relation de récurrence sur  $y$  et  $x$  où  $dy/dx$  est la tangente de l'angle de contact  $\theta$ .

La saisie du diamètre  $d$  du monofilament, de la longueur  $l$  de la goutte et de la hauteur  $k$  de la goutte permet au programme de calculer  $K = k/d$  et  $L = 2l/d$  afin d'avoir un diamètre unitaire. Le programme fixe alors une constante  $C$  et une valeur de la tangente  $\theta$  arbitraires. Une première dichotomie permet d'aboutir à une valeur voisine de  $L$  en faisant varier  $C$ . Le programme compare alors le  $K$  correspondant à la valeur de  $L$  calculée et le  $K$  réel de la goutte. Il change ensuite la tangente de l'angle de contact afin de se rapprocher du  $K$  réel lors d'une seconde dichotomie. Le programme effectue une répétition de ces deux opérations jusqu'à obtenir un  $L$  et un  $K$  calculés proches des dimensions mesurées de la goutte.

D'une manière générale, les gouttes sur un monofilament peuvent se présenter de trois manières: mouillage total, mouillage partiel, et non mouillage (**Figure I.19 (1), (2), (3)**)



**Figure I.19** Gouttes posées sur un monofilament [45]

**F. Brochard** [102] a essayé de lever le paradoxe qu'une surface plate peut être totalement mouillée et non une fibre de même nature. Si un liquide déposé à la surface d'une fibre la mouille totalement, et se met sous forme d'une mince gaine entourant sa surface, l'interface liquide/vapeur est supérieure à l'interface solide/liquide. Cette gaine de liquide est instable et se met sous la forme d'un chapelet de goutte (**Figure I.19 (1)**). En effet, la surface de la gaine est supérieure à celle du chapelet dès que le rayon de gouttes est supérieur au rayon de la gaine. Ce phénomène est connu sous le nom d'instabilités de Rayleigh. Cependant si le film est microscopique, la différence entre les deux surfaces devient négligeable. On peut donc avoir un mouillage parfait d'un cylindre mais sous la forme d'un film microscopique invisible par les techniques conventionnelles.

La détermination des angles de contact se fait généralement sur des gouttes possédant un axe de symétrie, appelées gouttes axisymétriques (**Figure I.19 (2)**) .

Il est intéressant de signaler que toutes les gouttes posées sur un monofilament ne gardent pas forcément un aspect axisymétrique (**Figure I.19 (2)**) et ce, même lorsque les effets de la gravité sont négligeables. Ainsi si l'angle de contact d'une goutte est supérieur à 90°, elle ne peut plus conserver son asymétrie pour des raisons interfaciales.

### **I-3.2.7 Energie de surface**

L'énergie de surface d'un solide est un paramètre important, il permet d'appréhender, d'interpréter ou de prédire les phénomènes de surfaces comme l'absorption, le mouillage et l'adhésion. Contrairement à l'énergie de surface d'un liquide qui est clairement définie ( $\gamma_l$ ) et peut être mesurée facilement, l'énergie de surface d'un solide ( $\gamma_s$ ) ne peut être déterminée directement. Elle peut être estimée par des mesures d'angle de contact avec des liquides polaires et apolaires ayant des énergies de surface connues.

#### **I-3.2.7.1 Les méthodes de calcul de l'énergie de surface**

On présente dans ce qui suit les modèles qui permettent de déterminer l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ) des polymères à partir des mesures d'angles de contact avec des liquides polaires et apolaires.

##### **①- Methode de Zisman**

L'approche la plus fructueuse a été proposée par **Zisman** dès 1952 [130]. Il a introduit la notion de tension superficielle critique ( $\gamma_c$ ). Cette tension superficielle critique est définie comme étant la tension superficielle maximum que doit avoir un liquide pour mouiller totalement un solide ( $\theta=0$ ). En portant  $\cos \theta$  en fonction de  $\gamma_l$ , on obtient pour  $\cos \theta=1$ , la plus grande valeur de  $\gamma_l$ , correspondant au mouillage parfait du solide ( $\theta=0$ ). Cette valeur correspond à l'énergie de surface critique du solide  $\gamma_c$ .

##### **②- Methode de Fowkes et de Owens et Wendt**

**Fowkes** [131] proposa que le travail d'adhésion entre un liquide et un solide, est constituée de deux composantes :

$$W_{sl}=W_{sl}^P+W_{sl}^d=\gamma_l(1+\cos\theta) \quad \text{(I.34)}$$

et

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (I.35)$$

Avec :

$W_{si}^d$  et  $\gamma^d$ : Les composantes dispersives.

$w_{si}^p$  et  $\gamma^p$ : Les composantes polaires.

$\gamma_l$ : l'énergie de surface du liquide

$\theta$  : l'angle de contact entre le liquide et le solide.

**Fowkes** [131] a démontré que dans la cas des solides apolaires, le travail d'adhésion est donné par l'équation suivante [132]:

$$w_{si}^d = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{sL} = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} \quad (I.36)$$

L'équation (I.36) peut être également appliquée à des liquides et des solides présentant à la fois des composantes polaires et apolaires.

En se basant sur la théorie de **Fowkes, Owens et al** [133] ont supposé que l'attraction non dispersive peut être calculée comme étant la moyenne géométrique des composantes polaires du solide ( $\gamma_s^p$ ) et du liquide ( $\gamma_l^p$ )

$$w_{si}^p = 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (I.37)$$

En combinant l'équation (I.36) et (I.37), le travail d'adhésion entre un liquide et un solide peut être décrit en utilisant l'équation suivante :

$$W_{si} = \gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (I.38)$$

En introduisant ( $A^2 = \gamma_s^d$ ) et ( $B^2 = \gamma_s^p$ ) dans l'équation (I.38) on obtient :

$$\frac{\gamma_L}{2A_l}(1 + \cos\theta) = A_s + B_s \left[ \frac{B_l}{A_l} \right] \quad (I.39)$$

Pour des liquides dont on connaît les diverses composantes de leurs tensions superficielles,  $A_s$  et  $B_s$  peuvent être déterminés graphiquement en utilisant l'équation (I.39) [134], et en mesurant les angles de contact pour ces liquides (polaires et apolaires). Cette méthode nécessite l'utilisation de deux liquides sonde ou trois pour une plus grande précision.

#### I-4 CONCLUSION

Le greffage chimique constitue une des techniques de modification de la surface des polymères afin de leur conférer certaines propriétés intéressantes. La littérature est riche de travaux de recherche consacrés à ce domaine. Plusieurs propriétés ont été améliorées telles que l'affinité tinctoriale, la stabilité dimensionnelle, l'inflammabilité, la résistance aux salissures, les propriétés antistatiques, l'hydrophilie, l'hydrophobie, ...etc

Des travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire portaient sur le greffage par voie chimique radicalaire des monomères vinyliques sur les fibres de polyamide 6,6 [45]. L'optimisation de la réaction de greffage ainsi que la caractérisation des fibres de polyamide 66 greffées ont été les principales parties réalisées. Notre étude s'inscrit dans la suite de ces travaux.

Nous allons mettre l'accent sur l'organisation des chaînes greffées à la surface du polyamide 6,6 en fonction d'un paramètre prépondérant pour le déroulement du greffage chimique radicalaire : la concentration en amorceur.

L'idée d'étudier l'organisation des chaînes greffées à la surface des fibres de polyamide 6,6 est séduisante. Nous avons eu recours essentiellement à deux techniques expérimentales pour mener à bien notre étude : la microscopie à force atomique et l'étude du mouillage.



**I-5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

- [1] **D. Bergbreiter**  
*Chemical Modification of Surface* 133-154 (1992).
- [2] **E –I. Kramer**  
*Chem., J.*, **35** : 49-54 (1995).
- [3] **A. Kishida, K. Mishima, E. Corretge, H. Konishi, Y. Ikada**  
*Biomaterials J.*, **17** : 113-118 (1992).
- [4] **Tezuka Y, Nobe S, Shiomi T**  
*J. Macrom.*, **28**: 8251-8258 (1995).
- [5] **Clark Cj, Jones RAL, Ewards JL, Shulk KR, Penfold**  
*J. Macrom.*, **28**:2043 (1995).
- [6] **R. G. R.Bacon**  
*Trans. Faraday. Soc.*, **42**, 140 (1946).
- [7] **G. Landels and G.S. Whewell**  
*J. Soc. Dyers Colour.*, **67**,338 (1951)
- [8] **A. Khantouch, A. Hebeish and A. Bandak**  
*Eur. Polym. J.*, **7**,153 (1971).
- [9] **A. Bandak, A. Khantouch, and A. Hebeish**  
*Kolor Ert.*, **13**,196 (1971)
- [10] **P.L. Nayak, S.Lenka, and N.C.Pati**  
*Angew. Macromol. Chem.*, **75** ,29 (1979).
- [11] **Ghosh P, Ganguly PK**  
*Polym.*, **35**, 383-390(1994).
- [12] **K.Fukatsu, M.Inoue, and N.Uemura**  
*Kumamoto Joshi Daigaku Gakujutsu Kiyo*, **41**, 80 (1989).
- [13] **K. Suzuki, I.Kido, N.Tekekawa, and K.Yamazaki**  
*Sen-i- Gakkaishi*, 25 (**12**), 515 (1969).
- [14] **S. Hawarth and J. R. Holkar**  
*J. Soc. Dey. Col.*, 82 (**7**), 257 (1966).
- [15] **A.K. Pradhan, N. C. Pati., and P.L. Nayak**  
*J. Appl. Polm. Sci.*, **27**, 1873 (1982).

- 
- [16] **M. K. Mishra, S. Lenka, and A.K. Tripathy**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2593 (1981).
- [17] **S. Lenka, P. L. Nayak, M. K. Mishra, and A.K.Tripathy**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **26**,2773 (1981).
- [18] **P.L.Nayak., S.Lenka, and N. C. Pati**  
*Angew. Makkromol. Chem.*, **71**, 189 (1978)
- [19] **P.L.Nayak., S.Lenka, and N. C. Pati**  
*Angew. Makkromol. Chem.*, **68**, 117 (1978)
- [20] **A. Bendak and Hebeish**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **17**,1953(1973).
- [21] **M.H.El –Rafie, M.I.Khalil, and A.Hebeish**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1677 (1975)
- [22] **S.R.Palit and R.S Konar**  
*J. Polym. Sci.*, **57**, 609 (1962).
- [23] **S.R.Palit and R.S Konar**  
*J. Polym. Sci.*, **2**, 1731(1964).
- [24] **R. A. Wallace and D.G. Young**  
*J. Polym. Sci., A-1*, **4**, 1179 (1966).
- [25] **T.Rainer and U. Egon**  
*East German Patent*, **61**, 532 ( 1968).
- [26] **A. Kantouch, S.Abdel-Fattah, and A.Hebeish**  
*Poly. J.*, **3**, 375 (1972).
- [27] **R. Tiehmann and E.Ulig**  
*East German Patent*, **61**, 532 (1968).
- [28] **R. Tiehmann and E.Ulig**  
*French Patent*, **1**, 551, 080 (1968).
- [29] **R. Tiehmann and E.Ulig**  
*German Offen*, **1**, 960, 919 (1970).
- [30] **R. Tiehmann and E.Ulig**  
*French Patent*, **1**, 551, 080 (1968).
- [31] **M. K. Mishra and A.K. Tripathie**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1845 (1982)
- [32] **M. I. Khalil, S. H. Abdel-Fattah, and A. Kantouch**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2699 (1975).
- [33] **S. H. Abdel-Fattah, E. Allam, and M. A. Moharram**  
*Ibid.*, **20**, 1049 (1976).
-

- 
- [34] **P. L. Nayak, R. K. Samal, and M. C. Nayak**  
*Angew. Macromol. Chem.*, **80**, 95 (1979).
- [35] **A. K. Pradhan, N. C. Patil, and P. L. Nayak**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2131 (1982).
- [36] **J. Weiss**  
*Trans. Faraday. Soc.*, **2**, 188 (1947).
- [37] **R.G.R. Bacon**  
*Trans. Faraday Soc.*, **42**, 169 (1946).
- [38] **K. Arai, and M. Negishi**  
*Sen- i - Gakkashi*, **25**, 311 (1969).
- [39] **K. Arai, S.Komine, and M. Negishi**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 917 (1970).
- [40] **M.Negishi, K.Arai, and S.Okada**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2427 (1967).
- [41] **S. Lenka**  
*J. Appl. Poly. Sci.*, **27** , 2295 (1982).
- [42] **R.Kotake and T.Kojima**  
*Sen – i – Gakkaishi*, **21(9)**, 464 (1965).
- [43] **J. Zhao, G. Geuskens**  
*Eur. Polym. J.*, **35**, 2115-2123 (1999).
- [44] **G. Premamoy, D. Debaprasad, S. Asish Samantha**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1139-1147 (1998)
- [45] **S. Abdelmoula**  
"Greffage chimique du polyamide 6-6 par les monomères acryliques – caractérisation morphologique et physico-chimique" thèse de Doctorat à l'université de Lille I (1999).
- [46] **P.L. Nayak**  
*J. Macroml. Sci.*, (**14**), 2, 193 (1976)
- [47] **P.L.Nayak., S.Lenka, and M.K. Mishra**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 63 (1980)
- [48] **P.L.Nayak., S.Lenka, and M.K. Mishra**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 733 (1981).
- [49] **P.L.Nayak., S.Lenka, and M.K. Mishra**  
*Angew. Makromol. Chem.*, **90**, 155 (1980).
- [50] **P.L.Nayak., S.Lenka, and M.K. Mishra**  
*Angew. Makromol. Chem.*, **84**, 183 (1980).
- [51] **P.L.Nayak., S.Lenka, and M.K. Mishra**
-

- 
- J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1323 (1980).
- [52] **S. B. Dash, A.K. Pradhan, N.C. Pati, P. L. Nayak**  
*J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 2673 (1983).
- [53] **R. Anbarasan, N.Muthumani, T. Vasudevan, A. Gopalan, Ten-Chin Wen**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1283-1296 (2001).
- [54] **S. Lenka**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1417-1419 (1982)
- [55] **A. Hebeish, S.Shalaby, and A.Bayazeed**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3253 (1981).
- [56] **A.Hebeish, S.Shalaby, and A.Bayazeed**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3245 (1981).
- [57] **A. Hebeish, S.Shalaby, and A.Bayazeed**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 197 (1982).
- [58] **I. Sakurada, and S.Yasueshi**  
*Kobunshi Kagaku*, **26** (295), 794 (1969)
- [59] **Y.Huangching, K.Sato, and M.Ikegami**  
*German Offen.* **2**, 011, 073 (1970).
- [60] **M.Togo, T.Kejima, and N.Ito**  
*Japaneese Patent*, **70**,24,039 (1970)
- [61] **Buchenska.**  
*J. Appl. Poly*, **80**, 1914-1919 (2001)
- [62] **I. Sakurada, S.Yasueshi, and S.Yasui**  
*Polymer*, **78**, 37 (1964)
- [63] **A. Pikler, J.Svitek, and J. Repka, Prac**  
*Chem. Fak.*, p 101 (1965)
- [64] **E. M.Abdel-Bary, A. A. Sarhan, and H. H.Abdel-Razik,**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 439 (1988).
- [65] **S. Shalaby, A. Bayazeed, and A.Hebeish**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1359 (1978)
- [66] **J. Buchenska**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **65**(5), 967-977 (1997).
- [67] **M. Louati, A. El-Achari, A.Ghenaim, C.Cazé**  
*Text. Res. J.* **69** (5), 381-387 (1999).
- [68] **D. Saihi, A.El-Achari, A.Ghenaim, C.Cazé**  
*Polym. Test*, **21**, 607-612 (2002).
- [69] **F.K. Mc. Taggart,**
-

- 
- Elesvier, Amsterdam 1967.*
- [70] **D. Robbe, L. Nicolas,**  
*French Patent, 2, 112, 828 (1972).*
- [71] **J. Pei, B. Zhou**  
*Faugzhi Xuebao, 7(6), 337 (1986).*
- [72]. **S. Y. Mo, J. L. Lee, J. I. Yuck, Non munjip- Ch'ungham**  
*Taehakkyo Sanop Kisul Yon'guso, 1 (2), 49 (1986).*
- [73] **D. X. Piao, Y. Uyama, Y. Ikada**  
*Kobunshi Ron bunshu, 49 (5), 401 (1992).*
- [74] **N. Yu. Pimonenko, T. V. Druzhinina, G. A. Gabrielyan, L. S.**  
*Gal'braikh, SPSTL 1177 Khop – D 82 (1982).*
- [75] **S. Jin, C. Zhang, X. Wang, Y. Yu**  
*Gaojishu Tongxun, 4 (7), 23 (1994).*
- [76] **Y.Qiu, D.Klee, W.Pluster, B.Severich, and H.Hoker**  
*J. Appl. Polym. Sci, 61, 2373-2382 (1996).*
- [77] **I. Inagaki, S.Tasaka, T.Inoue**  
*J. Appl. Polym. Sci., 69, 1179-1185 (1998).*
- [78] **M. S. Kim and T. J. Kang,**  
*Text. Res. J., 72 (2) 113-120 (2002).*
- [79] **A. I. Kurilenko, L. V. Smetanina, L. B. Aleksandrova, and V. L. Karpova.,**  
*Vysokomolekul Soedin. , 7(11), 1935(1965).*
- [80] **M. H. Rao, and K. N. Rao**  
*Radiat. Phys. Chem. 26 (6), 669 (1985).*
- [81] **L. N. Rao, H. T. Lokhande**  
*Man Made Text. India, 30 (2), 67(1987).*
- [82] **M. F. Blin, R. Candan, G. Gaussens, F. Lemaire, D. Paoli**  
*French Patent, 2, 245, 261 (1971).*
- [83] **Y. L. Hsieh**  
*Polym. Mat. Sci. Eng., 51, 646 (1984).*
- [84] **M. Kei, K. Taiichi, Morita, Nobuyaki**  
*J. Appl. Polym. Sci., 16(1), 15(1972).*
- [85] **K. A. Kornev, A. A. Kachan, L. L. Chervyatsova, L. S. Polak, E. F. Mertrichenko,**  
**and S. S. Demchenko**  
*Ukr. Khim. Zh., 30(12), 1318(1964).*
- [86] **A. Brennan, J. Arnold and M.P.Zamora B.**  
*J. Adh. Sci. Tech., 9 , N°8, 1031-1048 (1995).*
-

- 
- [87] **A. Cornet et J.-P. Deville**  
Physique et Ingénierie des Surfaces, Monographie des Matériaux, Edition 3, EDP Science, 182-183 (1998).
- [88] **G. Binnig and H. Rohrer**,  
*Sci. Am.* **253**, 50 (1985).
- [89] Command Reference manual, Version 3.20, Digital Instruments, Inc., Santa Barbara, Calif., 1993.
- [90] **J. D. Miller, S. Veeramasuneni, J. Drelich and M. R. Yalamanchili and G. Yamauchi.**  
*Polym. Eng. And Sci.* **36** N°14 (1996)
- [91] **V. Wolf, A. Perwuelz, A. El Achari, and C. Cazé**  
*J. Mat. Sci.* **34**, 3827-3829 (1999).
- [92] **T. Philips, T.J. Horr, M. G. Husson, and P. S. Turner**  
*Text. Res. J.* **65** (8), 445-453 (1995).
- [93] **Ju-Ming Huang, Ing-Jing Wang, and Chi-Hsian Wang**  
*Text. Res. J.*, **72** (2), 140-146 (2002).
- [94] **N. Behary, C. Caze, A. Perwuelz, and A. El Achari**  
*Text. Res. J.*, **70** (8), 700-708 (2000).
- [95] **S. Rebouillat, J. C. M. Peng, J. -B. Donnet**  
*Polymer.* **40** 7341-7350 (1999).
- [96] **R. N. Wenzel**  
*Indus. Ing. Chem.*, **28**, 988 (1936).
- [97] **J. Briant**  
"Phénomène d'interface – agent de surface" Ed TECHNIP, Paris (1989).
- [98] **L. Lavielle**  
"Interface solide – liquide aspects nouveaux" Phénomènes d'interface agents de surface, Ed TECHNIP, 119-151 (1989).
- [99] **C. Germain**,  
"Caractérisation superficielle d'encre et de polymères dans le but de prévoir leur adhérence". Thèse de doctorat à Université de Lyon I- (1994).
- [100] **Cooper W., Nuttel W.**  
*J. Agri. Sci.*, **7**, 219-239 (1915).
- [101] **P-G De Gennes**  
*Rev. Mod. Phys.*, **57**(3), Part I, 827-863 (1985).
-

- 
- [102] **F. Brochard**  
*J. Chem. Phys.*, **84**, 8, 4664-4672 (1986).
- [103] **Young T.**  
*Trans. Roy. Soc.(London)*, **95**, 65-87 (1805).
- [104] **H.V. Nguyen., S. Padmanabhan., W.J. Desisto., A. Bose**  
*J. Coll. Inter. Sci.*, **115** (2), 410-416 (1987).
- [105] **V. Dussan., R. Chow.**  
*J. Fluid. Mec.*, **137**, 1-29 (1983).
- [106] **R. J. Good**  
*J. Adh. Sci. Tech.*, **12**, 1269-1302 (1992).
- [107] **R. N. Wenzel**  
*Ind. Eng. Chem.* **28**, 8, 988-994 (1936).
- [108] **R. E. Johnson and R. H. Dettre**  
*J. Phys. Chem.*, **68**, 7, 1744-1750 (1964)
- [109] **P-D.de Gennes, F.Brochart-Wyart, D.Quéré**  
"Gouttes, bulles, perles et ondes", édition Belin, chapitre 9 (2002).
- [110] **D. Quéré, C. Marzolin, J.Bico**  
Cahier de Formulation, **8**, 18-38 (2000).
- [111] **J. D. Miller, S. Veeramasuneni, J. Drelich and M. R.Yalamanchili**  
*Poly. Eng. Sci*, **14** (36), (1996)
- [112] **F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello**  
" Polymer Surfaces from Physics to Technology" Ed. New York (1994).
- [113] **J. D. Eick, R. J. Good and A. W. Neumann**  
*J. Coll. Inter. Sci.* , **53**, 2, 235-248 (1975).
- [114] **A. B. Cassie, Dis**  
*Faraday Soc.*, **3**, 11-16 (1948).
- [115] **J. F. Joanny and P. G. De Gennes**  
*J. Chem. Phys.*, **81**, 552-562 (1984)
- [116] **M. Shanahan, A. Carré, S. Moll et J. Schultz**  
*J. Chem. Phys.*, **83**, 351-354 (1986).
- [117] **H. Yashuda, A. K. Sharma and T. Yashuda**  
*J.Polym. Sci., Poly. Phys.*, **19**, 1285-1291 (1981).
- [118] **F. J. Holly and M. F. Refogo**  
*J. Biom. Mat. Res.*, **9**, 315-326 (1975)
- [119] **G. Collins**  
*J. text. Inst.*, **38**, T73-T77 (1947)
-

- 
- [120] **Arthur W. Adamson**  
"Physical Chemistry of Surfaces " , 5<sup>th</sup> ed (1976).
- [121] **T. Grindstaff**  
*Text. Res. J.*, **39**, 958-962. (1969).
- [122] **A. Kumar, S. Hartland**  
*J. Coll. Inter. Sci.*, **136** (2), 455-469 (1990).
- [123] **F. W. Minor, Schwartz A.M**  
*Text. Res. J.*, **29**, 940-949 (1959).
- [124] **B. J. Carrol**  
*J. Coll. Inter. Sci.* **79** (1), 126-135 (1981).
- [125] **B. J. Carrol**  
*J. Coll. Inter. Sci.* **97** (1), 195-200 (1984).
- [126] **B. J. Carrol**  
*Text. Res. J.*, **58**, 495-500 (1988).
- [127] **A. Walliser**  
" Caractérisation des interfaces liquide fibre élémentaire par mouillage ", *Thèse de doctorat à l'université de Mulhouse –* (1992)
- [128] **X.Flambart**  
"Evaluation de l'angle de contact d'une goutte sur une fibre" rapport de DEA, Université de Lille I-(1993).
- [129] **J. I. Yamaki and Y. Katayama**  
*J. Appl. Polym. Sci*, 9, 2897-2909 (1975).
- [130] **H. W.Fox, W. A. Zisman**  
*J. Coll. Inter. Sci.*,**7**, 109 (1952)
- [131] **M. Fowkes**  
*Indus. Eng. Chem.*, **12**, 40-52 (1964)
- [132] **C.V. Le and N. G. Ly**  
*Text. Res. J.*, **66**, (6), 389-397 (1996).
- [133] **Owens, D.-K, Wendt, RC.**  
*J. Appl. Polym. Sci*, **13**, 1741 (1969).
- [134] **O. Benaicha, S. Abdelmoula, S. Ben nasrallah, F.Sakli, and C.Caze**  
*article accepté au text. Res. J. (juin 2003)*
-

## CHAPITRE II

### PRODUITS & TECHNIQUES EXPERIMENTALES

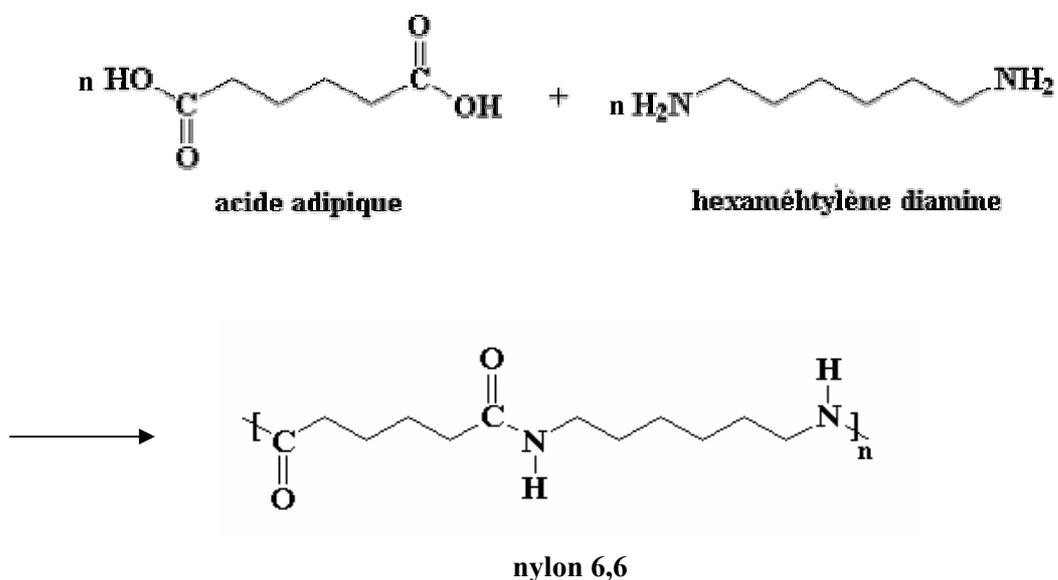
<b>II-1 Produits</b>	<b>53</b>
II-1.1 Fibres de polyamide 6,6	53
II-1.2 Monomères	55
II-1.3 Amorceurs utilisés	56
<b>II-2 Méthodes Expérimentales de greffage des fibres de PA 6,6</b>	<b>57</b>
II-2.1. Préparation des fibres de polyamide 6,6	57
II-2.2. Synthèse des fibres de Polyamide 6,6 greffées par l'acide méthacrylique	58
II-2.3 Synthèse des fibres de Polyamide 6-6 greffées avec le méthacrylate de méthyle	58
II-2.4 Nettoyage des fibres greffées	59
II-2.5 Définition du taux de greffage (TG %)	59
<b>II-3 Techniques expérimentales de caractérisation de la surface des fibres de Polyamide 6,6 greffées.</b>	<b>59</b>
II-3.1 Mesure des angles de contact	59
II-3.2 Etude de la topographie par Microscopie à Force Atomique (AFM)	64
II-3.3 Les différents types d'AFM	65
<b>II-4 Références bibliographiques</b>	<b>75</b>

Ce chapitre comporte deux parties. Dans la première partie, nous décrivons les propriétés des fibres de polyamide 6,6 utilisées. Nous présenterons ensuite les monomères utilisés pour le greffage. La deuxième partie relate les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre.

## II-1 Produits

### II-1.1 Fibres de polyamide 6,6

Le polyamide 6-6 résulte de la réaction de polycondensation entre l'acide adipique  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  et l'hexaméthylène diamine  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  [1]. Il se présente sous la forme de longue fibres présentant les groupes amide ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ) (**Figure II.1**)

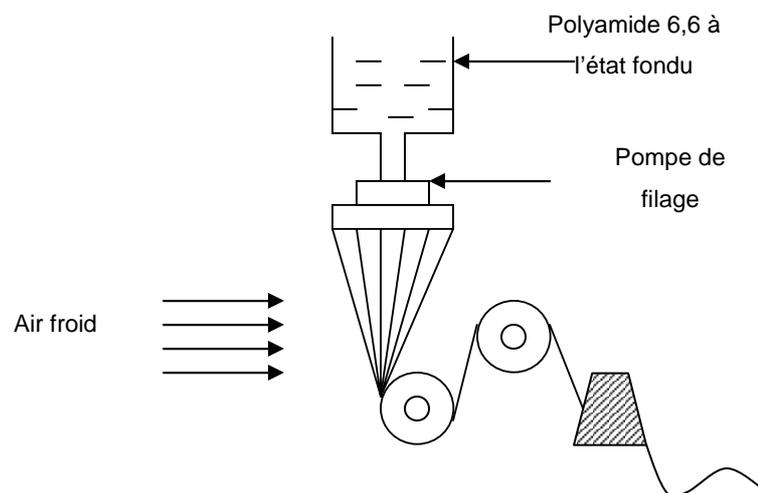


**Figure II. 1** Schéma réactionnel de la synthèse du polyamide 6,6

Cette polycondensation s'effectue en fait à partir du sel adipate d'hexaméthylène diammonium appelé encore sel de PA 6,6 :  $(\text{ }^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^- \text{ }^+\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3^+)$  préparé préalablement. Ce sel est dissout dans l'eau chaude puis envoyé dans des autoclaves à double parois chauffés vers  $300^\circ\text{C}$ , pendant cinq à six heures. Ensuite, il est introduit dans la masse une certaine quantité d'acide acétique qui bloque la croissance des chaînes macromoléculaires. La polycondensation est terminée et le polymère se trouve à l'état fondu, cette matière est coulée sous forme d'une bande sur un tambour refroidi par

l'eau. La matière ainsi solidifiée passe entre les broyeurs où elle est fragmentée et tombe dans un bac, les grains qui sont durs sont recueillis et peuvent se conserver plusieurs jours avant d'être filés.

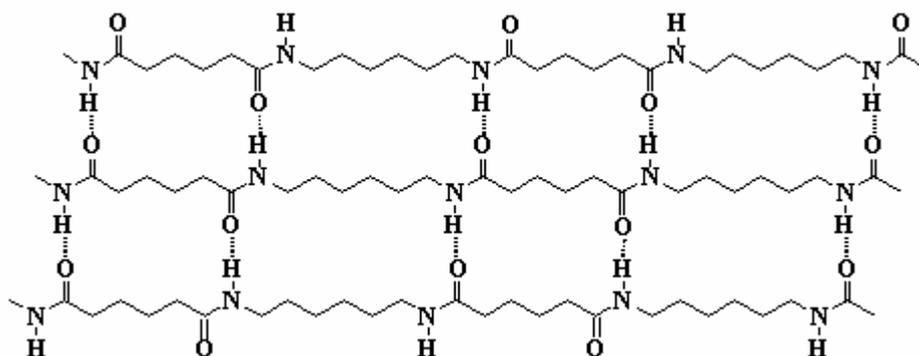
Le filage du polyamide 6,6 se fait par extrusion de la matière fondue à travers les orifices d'une filière (**Figure II.2**)



**Figure II. 2** Schéma de filage du polyamide 6,6

Les chiffres 6,6, correspondent aux nombres de carbone que comportent respectivement les deux constituants de base : l'hexaméthylène diamine et l'acide adipique [2].

La cohésion du polyamide 6,6 est assurée par l'existence de liaisons hydrogène entre les chaînes du polymère (**Figure II.3**).



**Figure II. 3** Illustration des liaisons hydrogène dans le polyamide 6,6

## ☞ Propriétés physico - chimiques des fibres de polyamide66

Densité	1,14
Taux de reprise en humidité	5,75% - 6,25%
Température de fusion	260°C
Température de ramollissement	180°C
Température de transition vitreuse	50°C
Tension de surface	46 mN/m [3]

**Tableau II.1** Propriétés physico-chimiques des fibres de polyamide 6,6**II-1.2 Monomères**

Les monomères utilisés pour le greffage du PA 6,6 au cours de notre étude sont l'acide méthacrylique (MAA) et le méthacrylate de méthyle (MMA).

Le PMMA est complètement amorphe, il est connu pour sa résistance mécanique et sa stabilité dimensionnelle exceptionnelle, il supporte très bien les intempéries, résiste bien au chocs et à des très nombreux produits chimiques mais il est attaqué par des solvants organiques. Le poly(acide méthacrylique) (PMAA) et certains de ces copolymères sont très utilisés grâce à leur hydrophilie [4]. Dans ce qui suit nous donnons brièvement les principales propriétés physiques des monomères MAA et MMA (**Tableau II.2** et **II.3**).

**II-1.2.1 Acide méthacrylique (MAA)**

Formule chimique	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\    \\ \text{O} \end{array}$
Masse molaire	86 g / mol
Pureté	≥ 98 %.
Température d'ébullition	159-161 °C
Température de fusion	12-16 °C

**Tableau II.2** Propriétés physiques du MAA

**II-1.2.2 Méthacrylate de méthyle (MMA)**

Formule chimique	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$
Masse molaire	100 g / mole
Pureté	≥ 99%
Température d'ébullition	98-10 °C

**Tableau II.3** Propriétés physiques du MMA**II-1.3 Amorceurs utilisés**

Comme nous l'avons cité dans le chapitre précédent il existe plusieurs techniques d'amorçage pour le greffage chimique. Au cours de notre étude nous avons utilisé l'amorçage chimique notamment l'amorçage par le peroxyde de benzoyle dans le cas du greffage du MAA, et l'amorçage par le persulfate de sodium dans le cas du greffage du MMA. Les propriétés physiques de chaque amorceur sont présentées dans les **Tableaux II.4** et **II.5**.

**II-1.3.1 Persulfate de sodium**

Formule chimique	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
Masse molaire	238 g / mole
Pureté	≥ 99%
Solubilité	35,8 g par 100 ml d'eau à 20°C
Fabricant	FLUKA

**Tableau II.4** Propriétés physiques du persulfate de sodium

Cet amorceur se décompose en milieu aqueux selon le mécanisme réactionnel (**Figure I.1**) présenté dans le chapitre précédent.

### II-1.3.1 Le peroxyde de benzoyle

Le  $Bz_2O_2$  appartient à la famille des diperoxydes ou peroxydes symétriques. C'est un composé relativement instable, qui peut donner naissance à des radicaux libres par dissociation homolytique thermique (**Figure I.4**). Les propriétés physiques de cet amorceur sont présentées dans le tableau suivant :

Formule chimique	$(C_6H_5CO)_2O_2$
Masse molaire	242 g / mole
Pureté	$\geq 97\%$
Fabricant	FLUKA
Abréviation	$Bz_2O_2$ ou POB

**Tableau II.5** Propriétés physiques du peroxyde de benzoyle

## II-2 Méthodes Expérimentales de greffage des fibres de PA 6,6

### II-2.1. Préparation des fibres de polyamide 6,6

Les fibres de polyamide 6,6 utilisées dans cette étude sont ensimées. Afin d'éviter l'effet perturbateur de cet ensimage au cours de la réaction de greffage et d'assurer une bonne imprégnation du polyamide dans le milieu réactionnel, nous avons procédé à un désensimage.

Le désensimage est conduit dans un soxhlet à raison de 4 siphonages par heure en utilisant un mélange 50/50 dichlorométhane / éther de pétrole.

La matière est traitée 8 h dans cette solution, puis placée à l'étuve pendant 2 h à 60°C. Les fibres de polyamide sont ainsi prêtes à être greffées.

## II-2.2. Synthèse des fibres de Polyamide 6,6 greffées par l'acide méthacrylique

### II-2.2.1 Mode opératoire

Dans un erlenmeyer bicol de 100 ml, on dissout la masse nécessaire de peroxyde de benzoyle dans 50 ml d'un mélange eau/benzène 90/10. Le réacteur est ensuite placé dans un bain thermostaté.

Après stabilisation de la température du milieu réactionnel à 80°C, on introduit une masse initiale  $M_i$  de PA 6-6 dans le réacteur.

Après 5 minutes, on ajoute le monomère MAA et on porte à reflux tout en agitant.

### II-2.2.2 Lavage du PA 6-6 greffé avec le MAA

Afin d'éliminer le PMAA adsorbé à la surface du Polyamide greffé, on porte à reflux l'échantillon dans un solvant du PMAA et un non solvant du PA66 : une solution composée de 6 g de NaCl et 1 g de NaOH dans un litre d'eau, pendant 15 minutes. Le nombre d'extractions s'élève à trois pour s'assurer que tout le PMAA est éliminé. L'échantillon est rincé à l'eau distillée, ensuite étuvé à 60 °C pendant 4 heures, refroidit à température ambiante et pesé.

## II-2.3 Synthèse des fibres de Polyamide 6-6 greffées avec le méthacrylate de méthyle

### II-2.3.1 Mode opératoire

Dans un erlenmeyer bicol de 100 ml, on dissous x mole de persulfate de sodium dans 50 ml d'un mélange 40/60 eau-méthanol. On introduit alors une masse initiale  $M_i$  (g) de PA 6-6 dans le réacteur. Le réacteur est placé dans un bain-marie thermostaté et le contrôle de la température de la réaction se fait au niveau du milieu réactionnel. On additionne enfin y mole de monomère MMA, et on porte à reflux pendant une durée bien déterminée tout en agitant. Après retour à la température ambiante, on procède à la séparation du polyamide greffé et de l'homopolymère PMMA formé.

### II-2.3.2 Lavage des fibres PA 6-6 greffées

A la sortie du réacteur, l'échantillon de PA 6-6 greffé contient de l'homopolymère adsorbé à sa surface. Pour l'éliminer, il faut effectuer 3 extractions de 4 heures chacune avec de l'acétone (solvant du PMMA). Ces extractions se font au moyen d'un soxhlet à raison de 5 à 6 siphonages par heure. L'échantillon est ensuite séché dans l'étuve à 60°C pendant 4 heures, refroidit à température ambiante dans un dessiccateur contenant  $P_2O_5$  et pesé. Soit  $M_f$  (g) la masse de l'échantillon après greffage

## II-2.4 Nettoyage des fibres greffées

Le nettoyage final des fibres de PA 6,6 greffées permet d'avoir des fibres bien propres de toute impureté ou poussière pouvant se fixer à la surface au cours des opérations de préparation et de greffage. En effet, ces impuretés peuvent affecter l'état de surface des fibres et par la suite perturber les étapes de caractérisation des fibres greffées.

Pour ce faire, on passe les fibres six fois dans un bain à ultrason en les traitant alternativement par l'acétone et l'eau distillée.

## II-2.5 Définition du taux de greffage (TG %)

Il exprime le gain en masse de l'échantillon après greffage. Ce gain est dû à la fixation du greffon sur le polymère tronc autrement dit c'est le greffage.

$$TG = \frac{M_g - M_i}{M_i} \times 100 \quad (II.1)$$

Avec :

$M_i$  la masse de l'échantillon avant greffage

$M_g$  la masse de l'échantillon greffé.

## II-3 Techniques expérimentales de caractérisation de la surface des fibres de Polyamide 6,6 greffées.

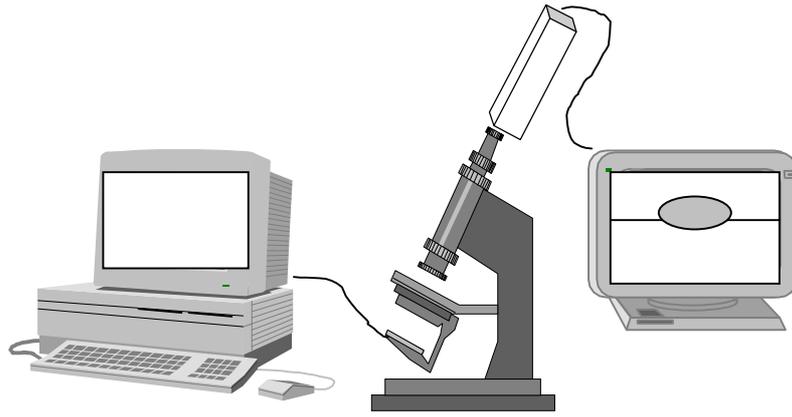
### II-3.1 Mesure des angles de contact

#### II-3.1.1 Technique de la goutte posée

##### II-3.1.1.1 Cas des fibres

##### **☑ Appareillage**

Un support en forme de "U" sur lequel est fixé le monofilament mouillé est placé sous l'objectif ( $\times 20$ ) d'un microscope optique. Ce dernier est relié à un moniteur par l'intermédiaire d'une caméra et un logiciel de traitement d'image PCSCOPE connecté au moniteur permet d'enregistrer l'image. On mesure alors l, d et k de l'image de la goutte (**Figure I.18**)

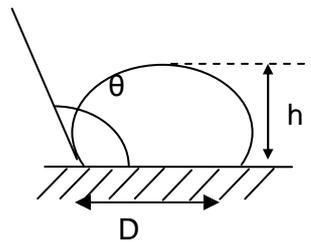


**Figure II.4** Dispositif expérimental de mesure de la taille des gouttes

### II-3.1.1.2 Cas des surfaces planes

#### **☑ Principe**

Le principe est basé sur l'observation du profil d'une goutte déposée sur une surface plane à l'aide d'une micro seringue (**Figure II.5**).



**Figure II. 5** .Dimension d'une goutte déposée sur une surface plane

L'angle de contact est déterminé grâce à la mesure de la hauteur  $h$  et du diamètre  $D$  à la base de la goutte. Pour un volume de goutte suffisamment faible, en assimilant sa forme à une calotte sphérique, on obtient alors l'équation suivante :

$$\theta = 2 \operatorname{Arctg} \left[ \frac{2h}{D} \right] \quad (\text{II.2})$$

#### **☑ Appareillage**

L'appareil appelé « DIGIDROP » (**Figure II.6**), provenant de la société GBX a été utilisé. Cet appareil est équipé d'une caméra, d'un système d'analyse et de traitement d'images, et d'un logiciel de mesures permettant de réaliser des mesures d'angles de contact automatiques.



**Figure II.6.** Appareil de mesure DIGIDROP

Le système de mesure contient :

- ✓ Un porte-substrat qui permet de déplacer l'échantillon suivant l'axe vertical,
- ✓ Un micro-régulateur de gouttes pour déposer un volume précis d'un liquide sur l'échantillon,
- ✓ Une source de lumière
- ✓ Une caméra mobile sur l'axe horizontal, pour effectuer la mise au point de l'image,
- ✓ Un système d'analyse et de traitement d'images pour déterminer le contour et la forme de la goutte,
- ✓ Un logiciel intégrant les éléments et permettant d'obtenir les valeurs d'angles de contact statiques et dynamiques (évolution en fonction du temps).

↳ Mode opératoire

Sur la surface des échantillons, une goutte de liquide formée à l'extrémité d'une micro seringue, munie d'une aiguille non biseautée, est déposée. Pour une fiabilité optimale de la mesure, la goutte ne doit pas tomber ou s'écraser sur la surface. La vitesse de déplacement du plateau doit être la plus faible possible lorsque la surface approche de la goutte.

### **II-3.1.2 Technique de la tensiométrie**

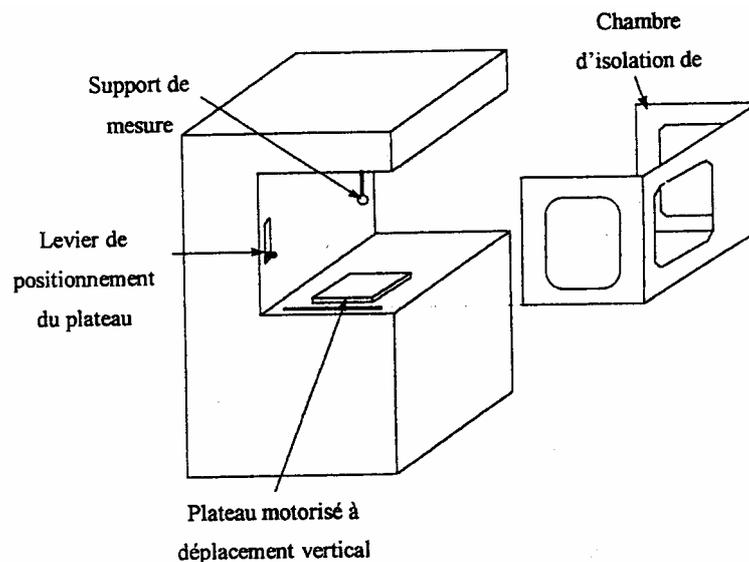
#### **II-3.1.2.1 Appareillage**

Le dispositif de mesure utilisé est la balance CAHN 322 (la capacité maximale est de 150 mg avec une précision de 1  $\mu\text{g}$ ) (**Figure II.7**).

Le plateau de la balance permet des déplacements verticaux avec une grande précision grâce à un moteur qui a une plage de vitesse comprise entre 2 et 24  $\mu\text{m}^{-1}$ . La balance est

constituée d'une chambre d'isolation qui évite toute perturbations extérieures. Elle est pilotée par un logiciel DCA (CAHN), qui permet :

- d'initier les différents paramètres tels que la vitesse de la montée ou de la descente du plateau.
- de visualiser la masse de liquide déplacé par la fibre en fonction du déplacement vertical et du temps.
- d'enregistrer les variations de masse de liquide soulevé par la fibre en fonction de la profondeur d'immersion dans la solution.



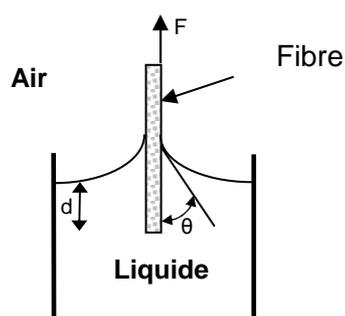
**Figure II. 7** La balance CAHN

### **II-3.1.2.2 Mode opératoire**

Un mono filament est suspendu verticalement au crochet de la balance CAHN. On détermine au préalable la tension superficielle du liquide utilisée à l'aide d'un tensiomètre TD 200 (PROLABO) et d'une lame de platine.

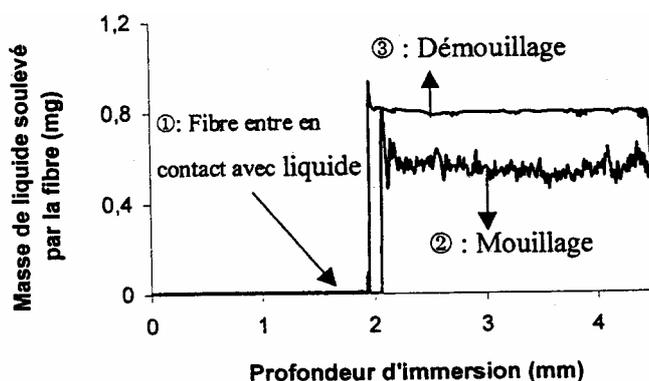
La lame possède une haute énergie de surface (environ 200 mN/m) et lorsqu'elle est plongée dans un liquide, ce dernier mouille totalement le solide ( $\cos\theta = 1$ ). D'après l'équation **I.31**, il est facile d'en déduire  $\gamma_l$ .

Ainsi le liquide dont on connaît sa tension de surface est déposé sur le plateau de la balance, et approché de la fibre à une vitesse constante ( $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (**Figure II.8**)



**Figure II. 8** Schéma de principe de la méthode tensiométrique

Lorsque la fibre entre en contact avec le liquide, la masse de liquide soulevée augmente. On effectue une mesure sur une longueur d'environ 2 mm (mouillage). Ensuite on inverse le sens du plateau : la phase du démouillage commence (**Figure II.9**)



**Figure II.9.** Courbe type de tensiométrie.

Afin de déterminer l'énergie de surface des fibres de polyamide 6-6 greffées, nous avons utilisé cette technique en se basant sur la méthode de **Whilmey** [5]. A partir des courbes de mouillage et de démouillage, et des masses de liquide déplacées en fonction de la profondeur d'immersion, les angles de contact sont calculés.

### **II-3.1.2.3 Liquides tests**

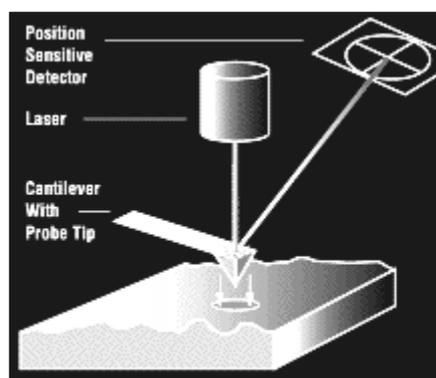
Les tensions de surfaces des liquides tests utilisés lors de la caractérisation thermodynamique des fibres de polyamide 6-6 greffées sont présentés dans le tableau suivant :

Liquides	$\gamma_l^d$ (mN/m)	$\gamma_l^p$ (mN/m)	$\gamma_l$ (mN/m)
Eau	21,0	51,0	72,0
Glycerol	37	26,4	63,4
Tricresylphosphate	39,4	1,7	40,9
Bromonaphtalène	44,6	0	44,6

**Tableau II.6** Tensions de surface des liquides tests.

### II-3.2 Etude de la topographie par Microscopie à Force Atomique (AFM)

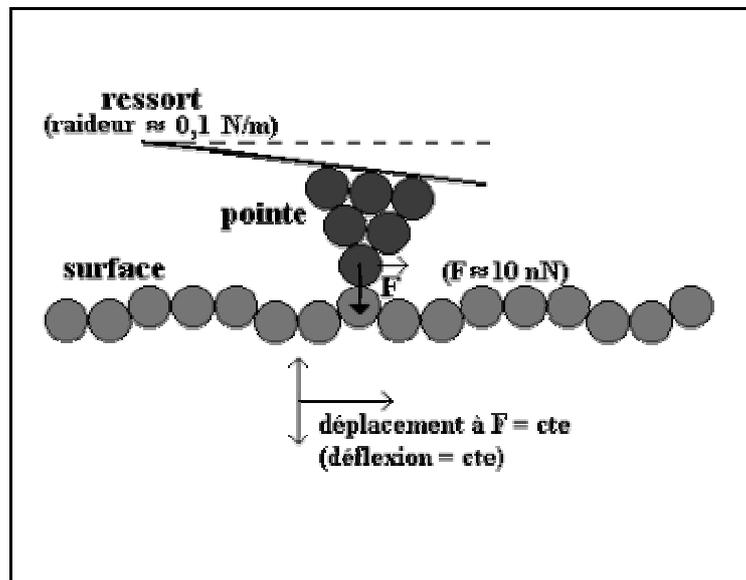
L'AFM permet la réalisation des images topographiques de surface à haute résolution sur des matériaux conducteurs ou isolants avec un champ de vision de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns. Le STM était limité aux matériaux conducteurs. L'AFM est sensible à la force d'interaction créées par une micro pointe fixée au bout d'un petit levier flexible lorsqu'elle est amenée près de la surface (**Figure II.10**).



**Figure II.10** Les forces entre la pointe et l'échantillon courbent le micro levier de raideur  $k$

Il se crée alors des forces attractives ou répulsives qui courbent le levier de raideur  $k$  avec une déflexion  $Z$  proportionnelle à leurs intensités, tels que  $F = k.Z$ . Le calcul exact de cette interaction est délicat, néanmoins, il résulte nécessairement des sommes de forces intermoléculaires répulsives à courte portée. L'allure des courbes représentatives du

potentiel et de la force d'interaction pointe-surface en fonction de la distance est similaire à celles existant entre deux atomes (**Figure I.6**).



**Figure II.11** Interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon

Dans les domaines attractifs et répulsifs, le gradient de la force peut être utilisé pour enregistrer toute variation de distance pointe surface (**Figure II.11**). Regardons de plus près les deux modes fondamentaux d'utilisation de l'AFM.

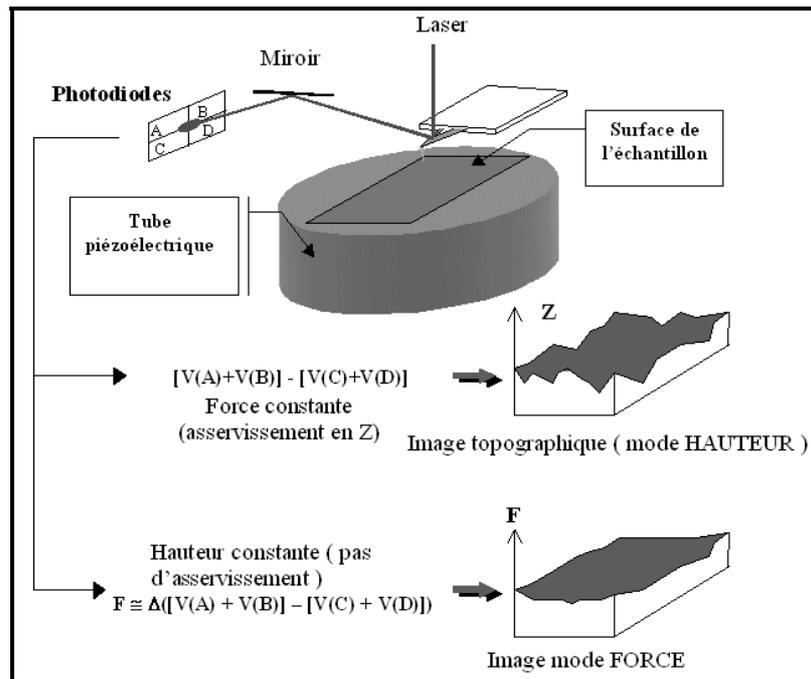
### II-3.3 Les différents types d'AFM

#### ① AFM-contact

Le principe général de fonctionnement consiste à amener la pointe au voisinage de la surface. Cette approche de la pointe est provoquée par les forces de Van der Waals (variant en  $1/d^7$ ) une attraction de la pointe et donc une déflexion vers le bas ; on dit qu'on est dans le mode attractif. A une distance plus faible avoisinant les distances atomiques ce sont les forces répulsives qui dominent et dans ce cas on dit qu'on est en mode répulsif.

Pour réaliser une image topographique tridimensionnelle d'un échantillon, il faut enregistrer la déflexion du micro levier, c'est à dire le mouvement vertical de la pointe, en fonction de la position horizontale (x et y) de l'échantillon donnée par le système de balayage piézo-

électrique. L'AFM utilise une méthode optique (**Figure II.12**) pour mesurer cette déflexion [6]. Cette méthode consiste avec un miroir, à diriger un rayon laser en direction du dos de la pointe où il se réfléchit pour aller frapper un détecteur à deux photodiodes A et B. Initialement, le faisceau laser est positionné sur le détecteur  $I_A - I_B = 0$ . Avec le balayage de l'échantillon, le spot laser dévie s'il y a une irrégularité de surface (bosse ou creux) ce qui génère un signal d'erreur ( $I_A - I_B \neq 0$ ). Ce signal permet de réaliser l'image topographique.



**Figure II.12** Principe de fonctionnement de l'AFM, contrôle de la déflexion du micro levier par la méthode de levier optique

Deux modes sont possibles pour imaginer la surface à partir de ce signal (**Figure II.12**):

✓ **Mode à hauteur constante (mode non asservi)**

Il se limite au cas des surfaces très peu rugueuses et celles étudiées à une très petite échelle. L'image topographique est directement réalisée avec le signal d'erreur, ce qui donne une mesure directe des déflexions du micro levier

✓ **Mode à force constante (mode asservi)**

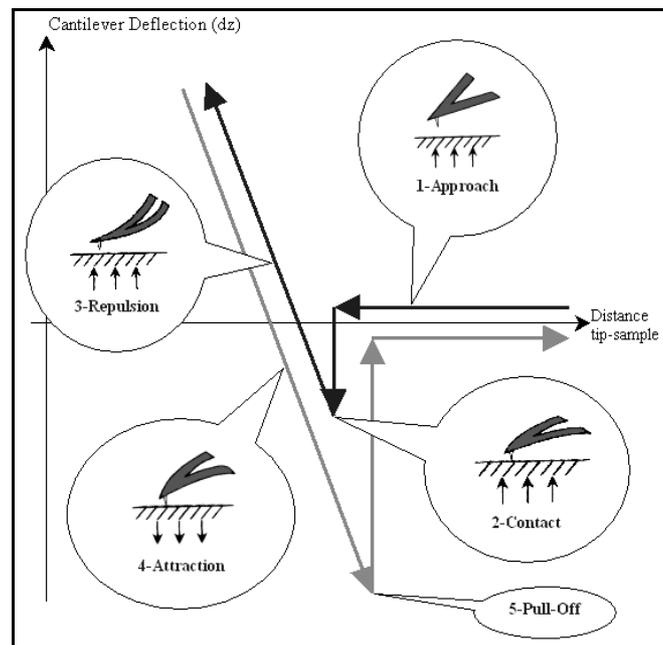
L'erreur due à la déviation du laser est utilisée par la boucle d'asservissement pour maintenir constante la déflexion du micro levier, donc la force de contact (entre la pointe et

l'échantillon) qui s'exerce sur ce dernier, en modulant la tension verticale du balayage piézo-électrique. Cette tension permet de réaliser l'image topographique de l'échantillon étudié.

La géométrie de la pointe est représentée sur la **Figure II.15**. La partie supérieure inclut le système de détection et la sonde, et la partie inférieure est constituée du tube piézo-électrique où repose l'échantillon. Une boucle d'asservissement relie le déplacement en z du piézo-électrique à la valeur donnée par la sonde. Un système électronique et informatique contrôle la boucle d'asservissement, commande les tensions appliquées au piézo-électrique, et permet l'acquisition des données jusqu'à l'obtention de l'image.

Afin d'éviter des dérives techniques dues aux excitations vibratoires externes ou aux différences de dilatation entre les matériaux, des systèmes de mesures spécifiques ont été conçus ( piézotube, pointe, ...). De plus ce n'est pas le micro levier qui balaye la surface de l'échantillon, mais c'est l'inverse. En effet l'échantillon est déplacé sous le micro levier afin d'éviter une excitation mécanique de ce dernier.

La **Figure II.13** illustre la déflexion du levier ( $\Delta z$ ), en fonction de la distance pointe surface (z), lors de l'approche ( trait noir) ou lors de l'éloignement ( trait gris). Cette courbe présente une hystérésis



**Figure II. 13** Illustration de l'hystérésis de la force lors d'un aller-retour de la pointe vers la surface

### **② AFM-résonnant**

Ce mode de fonctionnement a été mis au point pour des matériaux mous tels que les polymères ou très mous tels que les matériaux biologiques. En effet au lieu de garder un contact permanent de la pointe (en silicium) avec la surface, celle-ci passe sur l'échantillon en tapotant avec une fréquence voisine de sa fréquence de résonance. Dans ce cas, l'asservissement servira à garder l'amplitude de résonance constante.

Cette technique permet d'éliminer les problèmes rencontrés en mode contact à savoir les forces de friction, l'adhésion, le labourage, etc. [7,8]

### **③ AFM-friction**

Cette technique est basée sur l'AFM-contact sauf que le balayage de l'échantillon se fait à 90° au lieu de 0°. Ce qui permet de mesurer les torsions horizontales de la pointe qui sont directement proportionnelles au coefficient de frottement du couple (surface, pointe). L'ensemble des torsions mesurées sur toute la surface donne l'image friction (image LFM)

Des informations très intéressantes peuvent être tirées de cette technique, par exemple l'hétérogénéité chimique, la régularité du greffage, de l'enduction ou de l'ensimage sur une fibre ou un film.

### **④ AFM-nanoindentation**

Cette option utilise une pointe en diamant grâce à laquelle on fait subir à la surface étudiée un choc ou un labourage avec une force prédéterminée. Ensuite, on réalise avec la même pointe une image topographique autour du choc. Des conclusions importantes concernant le comportement mécanique et la viscoélasticité des matériaux peuvent être déduites [9,10]

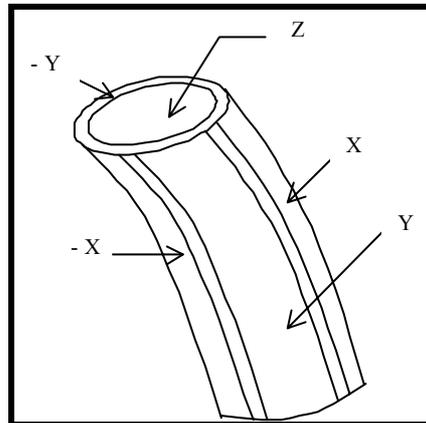
Dans notre étude, nous avons utilisé les trois premiers types d'AFM (contact, résonnant et friction).

#### **II-3.3.1 Description du système de positionnement**

Le système de positionnement doit être capable, pour faire la résolution atomique, de déplacer l'échantillon avec une précision de l'ordre du centième de nanomètre dans les trois directions de l'espace. Sa tension d'alimentation est contrôlée verticalement par

l'asservissement de la déflexion du micro levier et horizontalement par le générateur de balayage.

La plupart de ces systèmes utilisent les céramiques piézo-électriques. Elles se déforment quasi-proportionnellement à la différence de potentiel qui lui est appliquée et de manière reproductible avec une précision de l'ordre du millième de nanomètre.



**Figure II.14.** Piézetube fait de 5 électrodes piézo-électriques

Pour l'utilisation courante, **Binnig & Smith** [11] ont développé des tubes piézo-électriques mobiles dans les trois directions sur plusieurs dizaines de microns sans guidage mécanique. L'encombrement s'en trouve réduit ainsi que la précision en déplacement ( hystérésis ). Leur principe consiste à appliquer sélectivement et judicieusement des différences de potentiels aux cinq électrodes piézo-électriques constituant le piézetube.

### II-3.3.2 Le micro levier à pointe intégrée

#### ①- Caractéristiques de la pointe

Pour atteindre une résolution inférieure au nanomètre, la pointe doit être suffisamment dure pour rester dans le domaine des déformations élastiques réversibles et comporter un seul atome à son extrémité centré sur l'axe, ce qui est difficilement réalisable de manière contrôlée [12].

#### ②- Caractéristiques du levier

Le levier assure le maintien de la pointe en contact avec la surface de l'échantillon. La fréquence propre  $f_r$  du levier doit être aussi haute que possible pour qu'il soit peu sensible aux vibrations de l'environnement et au balayage piézo-électrique en x et y. La fréquence propre " $f_r$ " du micro levier est donné par :

$$Fr = 1/2\pi (k/m)^{1/2} \quad (\text{II. 3})$$

k et m sont respectivement la constante de raideur verticale et la masse du micro levier

• **Cas d'un levier rectangulaire**

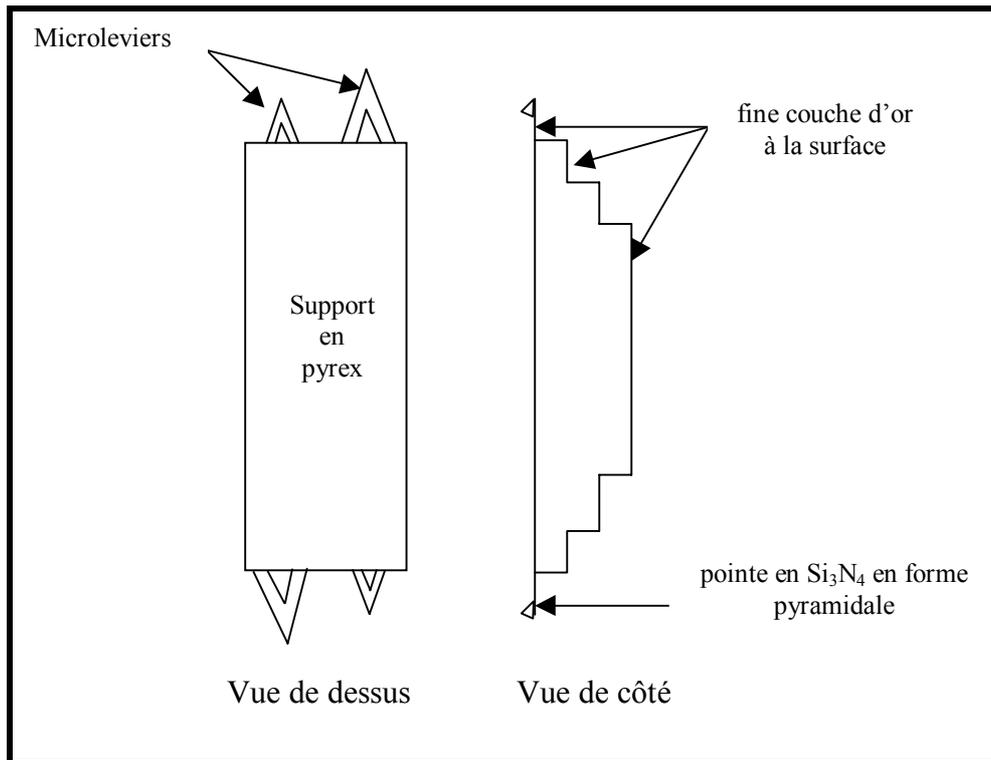
$$k = Et^3w/4L^3 \quad (\text{II.4})$$

E, t, w et L sont respectivement le module d'élasticité, l'épaisseur, la largeur et la longueur du levier

• **Cas d'un levier avec une géométrie en V**

Pour une géométrie en "V" à plus grande raideur latérale, le calcul montre que la raideur verticale est équivalente à deux leviers rectangulaires en parallèle [13]. La fréquence de résonance devant être élevée et la raideur faible, la masse sera forcément très petite ( $\approx 10^{-12}$  kg).

La solution est la miniaturisation du levier (d'où l'appellation micro levier). Il est toujours possible de réaliser de petits leviers à partir de lames très fines, de fils métalliques ou de fibres de quelques microns de diamètre [14]. Cependant les caractéristiques de la pointe sont aléatoires et pas contrôlables. Les techniques du micro-usinage du silicium ont permis de réaliser des microleviers en série avec des caractéristiques prédéfinies et reproductibles [15]. Les plus utilisés aujourd'hui sont les microleviers en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dans notre étude, nous avons utilisé des microleviers à pointe pyramidale intégrée en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour l'AFM contact et friction (**Tableau II.7**).



**Figure II.15.** Représentation schématique des microleviers d'AFM utilisés pour les images AFM en mode contact et friction.

On dispose des supports de micro levier, comportant chacun 4 micro levier en forme de "V", de caractéristiques mécaniques différentes et connues (**figure II.15**). Ils ont tous la même épaisseur (  $0,55 \mu\text{m}$  ) ; la longueur des leviers est de 115 ou  $193 \mu\text{m}$ , et la largeur de 122 ou  $205 \mu\text{m}$ , ce qui donne une raideur propre à chaque micro levier (**Tableau II.7**)

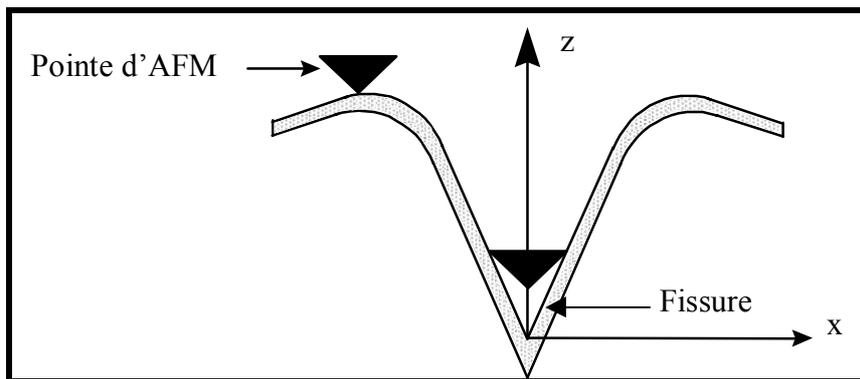
Longueur du microlevier	Raideur k en N/m	Raideur k en N/m
$115 \mu\text{m}$	0,38	0,58
$193 \mu\text{m}$	0,06	0,12

**Tableau II.7.** Caractéristiques des micro leviers

Deux micro levier identiques différent néanmoins par les tolérances de fabrication; seule la mesure des raideurs propres à chaque micro levier garantit d'excellentes valeurs.

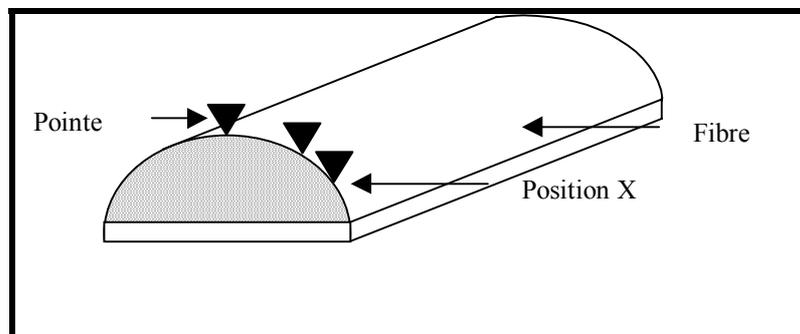
### II-3.2.4 Influence de la géométrie de la pointe sur la topographie de surface

Pour montrer l'effet de la pointe sur une géométrie à grande dimension, nous prendrons le cas le plus général d'une fissure. Elle pose à la fois le problème de gauchissement et celui de l'accessibilité de la pointe au fond de cavité. Nous comprenons aisément que la pointe ne peut pas suivre la totalité du contour de la fissure puisque ses dimensions l'empêchent d'aller au fond de la cavité (**Figure II.16**)



**Figure II.16** Profil type d'une fissure ne permettant pas l'accès de la pointe au fond de la cavité.

Dans le cas d'une fibre, la géométrie cylindrique de celle-ci fait que sur les cotés de la fibre (position X de la **Figure II.17**), il y a non-adhérence de la pointe d'AFM sur les bosses existantes. Il y a donc perte de contact et l'image topographique restituée n'est pas bonne. Pour éviter ces problèmes, les images topographiques sont réalisées à l'extrémité haute de la fibre, où la courbure est moins importante.



**Figure II.17.** Différentes positions de la pointe sur une fibre

**☑ Mode opératoire**

Les échantillons de polyamide greffés sont placés sur le piézo-électrique. Ils y sont fixés par l'intermédiaire d'un ruban adhésif "double face" qui est ensuite placé sur le piézotube. Nous disposons de deux directions de balayage : à  $0^\circ$  ou à  $90^\circ$ . Toutefois en mode contact le balayage de la surface de la fibre s'effectue à un angle de  $90^\circ$ .

La force de calibrage est alors effectuée. L'image est réalisée lorsque les balayages aller et retour de la pointe se superposent. Une fois l'image topographique enregistrée, nous pouvons y effectuer différents traitements : mesure de la taille des aspérités ou mesure de la rugosité.

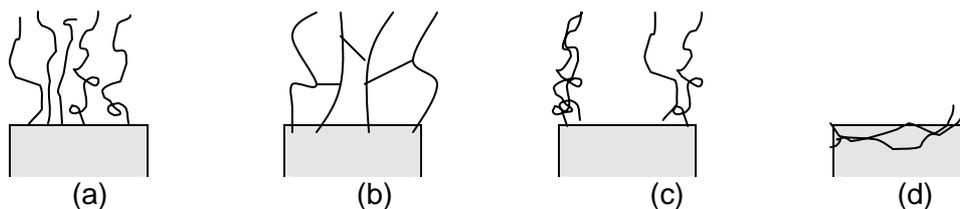


**II-4 Références bibliographiques**

- 
- [1] **G. Champetier**  
" *Les macropolymères et leurs applications*"  
*Centre de documentation universitaire (Sorbonne), 183-192 (1960).*
- [2] **C.Oudet**  
" *Polymères Structures et propriétés- Introduction*" édition Masson (1997).
- [3] **O.Benaicha, S.Abdelmoula, S.Ben Nasrallah, F.Sakli, C.Cazé**  
"Wettability of Grafted Nylon 66 with MMA"  
*article accepté au Textile Research Journal (Juin 2003)*
- [4] **G.Odian "**  
*La polymérisation. Principes et applications*" édition polytechnica (1994)
- [5] **J.C.Berg**  
" Wettability " Surfactant Science Series, **49**, Marcel Dekker NY (1993)
- [6] **G. Meyer, N. M. Amer,**  
*Appl. Phys. Lett., 53 , 1045-1047 (1988).*
- [7] **S.S. Sheiko, M. Möller, H.J. Cantow, S.N. Magonov**  
*Polm. Bull., 31, 693-698 (1993).*
- [8] **A. Wawkuszewski, H.J. Cantow, S.N. Magonov, S.S. Sheiko, M. Möller**  
*Polym. Bull., 31, 699-705 (1993).*
- [9] **M.S. Bobji, S.K Biswas**  
*J. Mat. Res., 13 (11), 3227-3233 (1998).*
- [10] **Hodzic, Z.H. Stachurski, J.K. Kim**  
*Polym., 41 (18), 6895-6905 (2000).*
- [11] **G. Binnig, D. P. E. Smith,**  
*Rev. Sci., Instr., 57, 1688-1689, (1986)*
- [12] **F. F. Abraham, I. P. Batra, S. Ciraci,**  
*Phys. Rev. Lett., 60, 1314-1317, (1988)*
- [13] **T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, C. F. Quate,**  
*J. Vac. Sci. Tech., A8 (4), 3386-96 (1990)*
- [14] **O. Marti, B. Drake, S. Gould, P. K. Hansma,**  
*J. Vac. Sc. Tech., A6 (2), 287-289 (1988).*
- [15] **G. Binnig, C. Gerner, E. Stoll, T. R. Albrecht, C. F. Quate,**  
*Europhys. Lett.,3, 1281-1289, (1987).*
-

## Introduction aux chapitres III & IV

Les fibres greffées sont obtenues par greffage chimique par voie radicalaire. Plusieurs chercheurs ont étudié le greffage du point de vue de l'augmentation du taux de greffage. Toutefois peu ou quasiment pas d'études ont été faites pour comprendre la morphologie et la conformation des chaînes greffées. Schématiquement une surface greffée peut présenter quatre morphologies de base différentes [1].



- (a) : surface totalement couverte de polymère linéaire greffé, dans ce cas les propriétés de surface de ce polymère sont gouvernées par les chaînes de greffon.
- (b) : illustre une structure où les chaînes greffées sont réticulées. Ce qui réduit leur mobilité.
- (c) : surface hétérogène qui n'est pas totalement couverte par les chaînes greffées. Dans ce cas les propriétés de surface seront une combinaison d'une part des propriétés du greffon et d'autre part du polymère support.
- (d) : la surface est composée de chaînes de greffon qui sont à la fois greffées à la surface et incorporées dans le polymère support.

**Figure 1** Schématisation des différentes morphologies d'une surface greffée [1].

La morphologie des chaînes greffées va dépendre entre autre :

① des coefficients d'interaction polymère support / milieu réactionnel, polymère support / polymère greffé, polymère greffé / milieu réactionnel :

✓ polymère greffé / milieu réactionnel compatibles, polymère greffé / polymère support compatibles ou incompatibles.

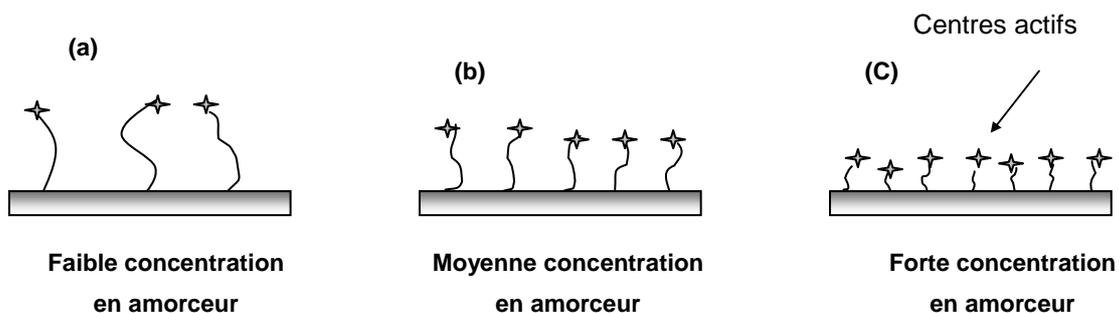
Dans ce cas, les chaînes greffées vont pouvoir s'expanser dans le milieu et conduire à des structures telles que celles présentées dans la **Figure 1(a)** et **1(c)**.

✓ polymère greffé / milieu réactionnel incompatibles, polymère greffé / polymère support incompatibles. Dans ce cas, lorsque la longueur des greffons sera suffisante, nous observons une précipitation du polymère greffé qui aura tendance à se "déposer" sur la surface du polymère tronc. La polymérisation s'effectuera dans ce système et du fait de la proximité des chaînes de greffons et des sites actifs nous allons observer la réticulation des chaînes greffées ( **Figure 1 (b)**).

✓ Si de plus le milieu réactionnel gonfle le polymère support alors la morphologie sera celle de la **Figure1(d)**.

② de la concentration en sites actifs sur le polymère support .

A des taux de greffage identiques et lorsqu'on fait varier la concentration en centres actifs sur le polymère support, nous pouvons avoir la représentation schématique de la **Figure 2** :



**Figure 2** Schématisation des chaînes greffées avec des concentrations en sites actifs différentes mais à un taux de greffage identique.

Ainsi à faible concentration en sites actifs et suivant les valeurs des coefficients d'interaction, nous obtiendrons les morphologies de la **Figure 1 ( c et d )**.

A taux en amorceur élevé, la proximité entre les chaînes en croissance favorisera la réticulation (**Figure 1 (b)**).

De plus à taux de greffage identique, le recouvrement de la surface du polymère tronc par le polymère greffé dépendra de la concentration en centres actifs.

Avant de présenter les conditions expérimentales avec lesquelles nous avons greffé le MMA et le MAA sur les fibres de polyamide 6,6, il semble nécessaire de s'attarder au préalable sur les phénomènes ayant lieu dans le milieu réactionnel.

Le mécanisme réactionnel du greffage chimique radicalaire, comporte trois étapes essentielles : l'amorçage, la propagation, et la terminaison. La réaction de terminaison est

contrôlée par la diffusion ; le processus en trois étapes ci-dessous constitue le meilleur moyen de la représenter [2, 3, 4]

1. *Diffusion de translation* de deux radicaux en croissance (c'est-à-dire mouvements d'ensemble des radicaux) qui se rapproche l'un de l'autre.



2. *Réarrangement* des deux chaînes de telle sorte que les deux extrémités radicalaires soient suffisamment proches l'une de l'autre pour que la réaction puisse se produire ; ce réarrangement est lié à la *diffusion des segments* les uns par rapport aux autres.



3. *Réaction chimique* des deux extrémités radicalaires.

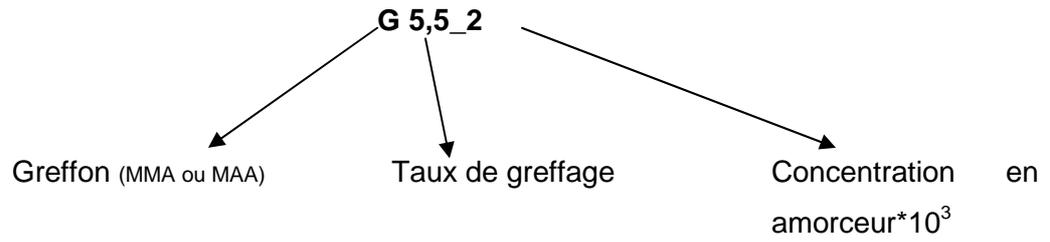


Au cours de la polymérisation, les réactions de terminaison irréversible sont responsables de la perte d'un site actif qui en surface entraîne une chute de la densité des chaînes en croissance. Plusieurs réactions de terminaison, par recombinaison sont possibles : chaîne greffée – polymère en solution et chaîne greffée – chaîne greffée. Des réactions de terminaison par transfert sont également envisageables.

Partant de ce concept nous avons tenté d'étudier l'influence de la concentration en amorceur sur l'organisation du méthacrylate de méthyle et de l'acide méthacrylique greffés à la surface des fibres de polyamide 6,6.

En effet, nous avons essayé pour chaque monomère d'atteindre le même taux de greffage pour des concentrations en amorceur différentes. Pour chaque cas nous avons groupé les fibres de polyamide 6,6 en familles de fibres.

Dans les chapitres III et IV nous exposerons les résultats de l'étude antérieure pour rappeler les conditions optimales pour un bon rendement de greffage. Nous présenterons également les familles de fibres synthétisées. La codification adaptée au cours de cette étude pour distinguer chaque fibre se présente à la **Figure 3**



**Figure 3** Codification des fibres de polyamide 6,6 greffées

Nous présenterons également les résultats de La caractérisation morphologique et thermodynamique des surfaces de chaque famille de fibres de polyamide 6,6 greffées.

**Références bibliographiques**

---

- [1] **F.Garbassi, M. Morra, E.Occhiello,**  
*" Physical Chemistry of Surfaces from Physics to Technology "* , 256-258 (1994).
- [2] **M. North**  
*Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*  
*Chapter 5, Wiley-Interscience, New York (1974).*
- [3] **H.K. Mahabadi, K.F. O'Driscoll**  
*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15, 283 (1977).*
- [4] **.K. Mahabadi, K.F. O'Driscoll**  
*J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed., 10, 55 (1977).*

## Chapitre III

# Caractérisation morphologique et thermodynamique des fibres de PA6,6 greffées avec le MMA

<b>III-1 Introduction</b>	<b>81</b>
<b>III-2 Présentation des Familles de fibres greffées avec le MMA</b>	<b>81</b>
<b>III-3 ANALYSES AFM- LFM</b>	<b>86</b>
III-3.1 Fibre de Polyamide 6,6 non greffée et désensimée	87
III-3.2 Famille de fibres greffées à TG% $\approx$ 2	89
III-3.3 Famille de fibres greffées à TG% $\approx$ 6	94
III-3.4 Famille de fibres greffées à TG % $\approx$ 30	98
<b>III-4 Mesure de la rugosité</b>	<b>101</b>
<b>III-5 Caractérisation thermodynamique</b>	<b>102</b>
III-5.1 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MMA en fonction du taux de greffage (pour une même concentration en amorceur)	102
III-5.2 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA en fonction de la concentration en amorceur	104
III-5.3 Etude de l'hétérogénéité de surface des familles de fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA	106
<b>III-5 Discussions</b>	<b>119</b>
<b>III-6 Conclusion</b>	<b>122</b>
<b>III-7 Références bibliographiques</b>	<b>124</b>

### III-1 Introduction

Dans cette partie, on se propose de caractériser les familles de fibres de Polyamide 6,6 greffées avec le MMA. Ces fibres sont synthétisées par greffage chimique radicalaire. Nous avons utilisé la technique d'AFM / LFM et la technique de mouillage afin de voir la manière dont les chaînes de PMMA greffées seront organisées sur la surface des fibres de polyamide 6,6 en fonction de la concentration en amorceur.

Tout d'abord, nous exposerons les résultats de l'optimisation des conditions expérimentales du greffage du MMA sur les fibres de polyamide 6,6 qui ont fait l'objet d'une étude antérieure [1].

Ensuite nous présenterons les conditions opératoires retenues au cours de notre étude et les familles de fibres greffées.

Finalement, nous présenterons les résultats respectifs de la caractérisation morphologique et thermodynamique de ces familles de fibres.

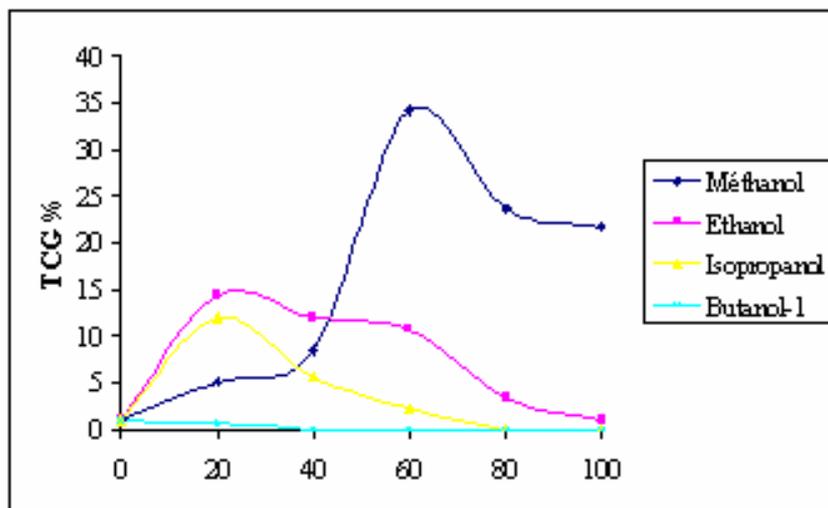
### III-2 Présentation des Familles de fibres greffées avec le MMA

Le rendement de greffage a été exprimé par l'expression TCG qui est une grandeur qui exprime le pourcentage de monomère converti en polymère greffé. Elle est exprimée par cette formule :

$$TCG\% = 100 \times \frac{M_g}{M_m} \quad (\text{III. 1})$$

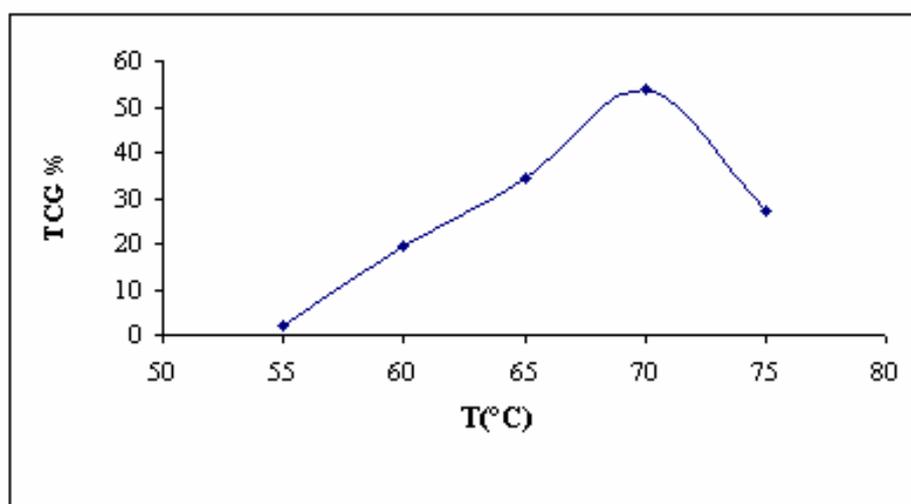
Avec  $M_g$  et  $M_m$  sont respectivement les masses du greffon et du monomère introduit dans le milieu réactionnel.

➤ Le meilleur rendement de greffage est obtenu dans un bain constitué de 60/40 méthanol/ eau.



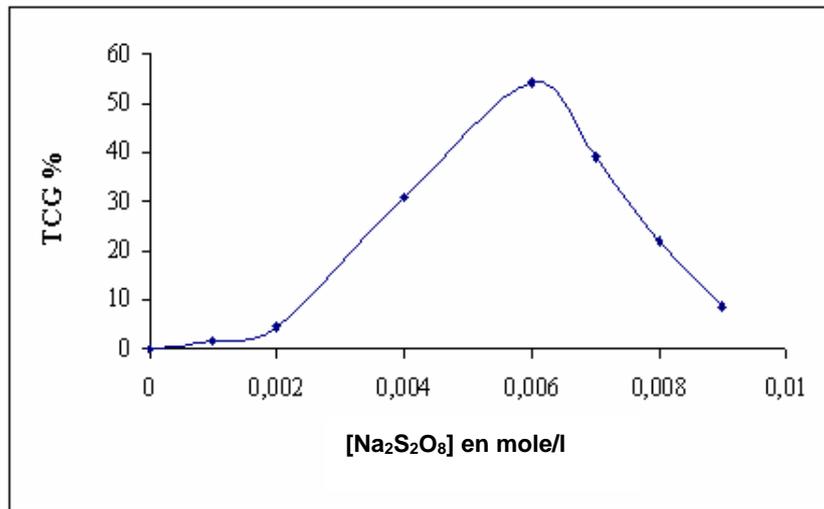
**Figure III. 1** Influence de la nature du solvant et de sa proportion par rapport à l'eau sur le rendement de greffage du MMA  $T=70^{\circ}\text{C}$ ;  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]=0,006\text{M}$ ;  $t=120$  minutes;  $[\text{MMA}]=0,6\text{M}$  [1]

➤ La température optimale pour un meilleur rendement de greffage est de  $70^{\circ}\text{C}$ .



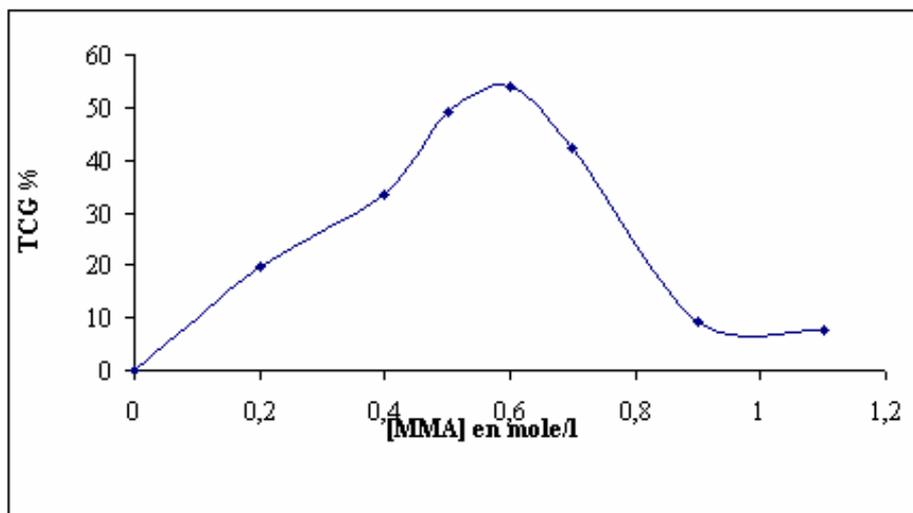
**Figure III. 2** Rendement de greffage du MMA en fonction de la température,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]=0,006\text{M}$ ,  $[\text{MMA}]=0,6\text{M}$ , temps = 120 minutes, méthanol/eau = 60/40 [1]

➤ Une concentration de  $6 \cdot 10^{-3}$  M du persulfate de sodium (amorceur) permet d'avoir un meilleur rendement de greffage.



**Figure III. 3** Rendement de greffage du MMA en fonction de la concentration en amorceur [MMA]=0,6M, temps = 120 minutes, méthanol/eau = 60/40 [1]

➤ Il ne faut pas dépasser une concentration de 0,6M en monomère.



**Figure III. 4** Rendement de greffage du MMA en fonction de la concentration en monomère: [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]=0,006 M, temps = 120 minutes, méthanol/eau = 60/40 [1]

Dans notre cas , nous avons greffé du MMA sur les fibres de polyamide 6,6 en faisant varier la concentration de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  et la durée de la réaction en gardant les autres conditions expérimentales constantes comme suit :

- $R_{db} = 1/100$  (1g de matière dans 100 ml de solvant)
- $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-3}\text{M}, 2.10^{-3}\text{M}, 4.10^{-3}\text{M}$  et  $6.10^{-3}\text{M}$ .
- $[\text{MMA}] = 0,6\text{M}$ .
- Température du milieu réactionnel =  $70^\circ\text{C}$ .
- Milieu solvant : 60 /40, Méthanol / eau

De manière à pouvoir comparer l'ensemble des fibres, nous avons synthétisé des fibres à des taux de greffage identiques pour les quatre concentrations en amorceur étudiées, et nous avons regroupé ces fibres sous la forme de familles de fibres à taux de greffage constant et concentrations en amorceur variables (**Tableau III.1**)

Famille	Code	Signification
Polyamide 6,6	PA 6,6	Fibre de PA6,6 désensimée et non greffée
	MMA 2,82_1	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 2,82 avec [A]=10 <sup>-3</sup> M
	MMA 2,64_2	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 2,64 avec [A]=2.10 <sup>-3</sup> M
Taux de greffage ≈2%	MMA 2_4	Fibre de PA6,6 greffée à TG% =2 avec [A]=4.10 <sup>-3</sup> M
	MMA 1,9_6	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 1,9 avec [A]=6.10 <sup>-3</sup> M
Taux de greffage ≈6%	MMA 6,69_1	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 6,69 avec [A]=10 <sup>-3</sup> M
	MMA 5,18_2	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 5,18 avec [A]=2.10 <sup>-3</sup> M
	MMA 5,07_4	Fibre de PA6,6 greffée à TG%= 5,07 avec [A]=4.10 <sup>-3</sup> M
	MMA 6, 07_6	Fibre de PA6,6 greffée à TG%= 6,07 avec [A]=6.10 <sup>-3</sup> M
Taux de greffage 13%	MMA 12,7_1	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 12,7 avec [A]=10 <sup>-3</sup> M
	MMA 12,8_2	Fibre de PA6,6 greffée à TG% =12,80 avec [A]=2.10 <sup>-2</sup> M
	MMA12,51_4	Fibre de PA6,6 greffée à TG% =12,51 avec [A]=4.10 <sup>-3</sup> M
	MMA 13,6_6	Fibre de PA6,6 greffée à un TG% = 13,6 avec [A]=6.10 <sup>-3</sup> M
Taux de greffage ≈30%	MMA33_1	Fibre de PA 6,6 greffée à TG% = 33 avec [A]= 10 <sup>-3</sup> M
	MMA28,53_2	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 28,53 avec [A]=2.10 <sup>-3</sup> M
	MMA32,35_4	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 32,35% avec [A]=4.10 <sup>-3</sup> M
	MMA 29_6	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 29 avec [A]=6.10 <sup>-3</sup> M

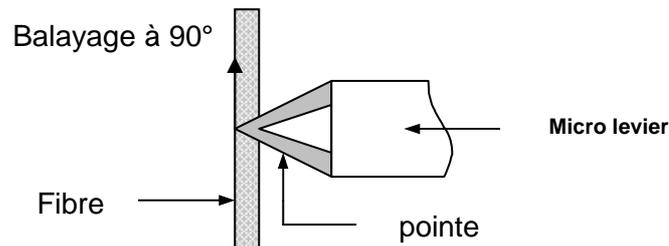
Tableau III. 1 Codification des familles de fibres de PA6,6 greffées avec le MMA

### III-3 ANALYSES AFM- LFM

Les représentations topographiques en fonction des paramètres de synthèse ont été obtenues par AFM en mode résonnant avec un balayage de la surface parallèle à l'axe du micro levier.

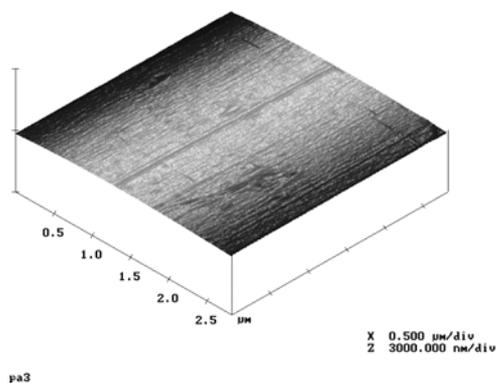
La fréquence de résonance maximale de la pointe est de 256,09 KHz. Afin de pouvoir réaliser des images avec ce mode de mesure nous avons fixé une valeur de fréquence légèrement inférieure à la fréquence de résonance maximale : 255,96KHz.

Nous avons utilisé également le microscope à force atomique en mode contact. Des images en mode LFM ( à l'aller et au retour de la pointe) sont présentées pour chaque fibre. Ces images de friction sont obtenues en balayant la surface de la fibre perpendiculairement à l'axe du micro levier (**Figure III.5**) avec une force de contact constante, comprise entre 70 nN et 80 nN. Le micro levier possède une constante de raideur  $k=0,006$  N/m.

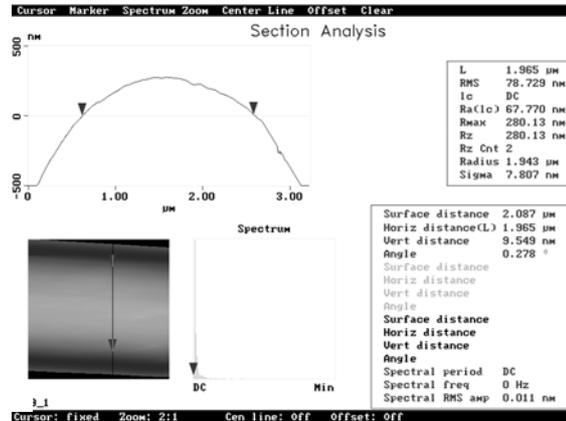


**Figure III. 5** Balayage de la surface de la fibre en mode LFM

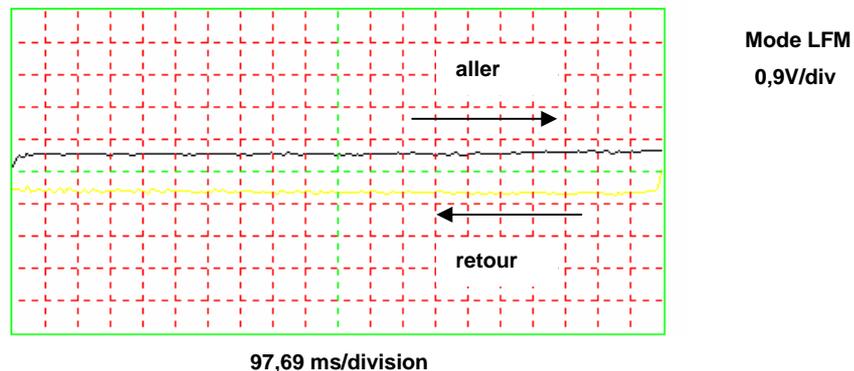
### III-3.1 Fibre de Polyamide 6,6 non greffée et désensimée



**Figure III. 6** Image AFM de la fibre de PA6,6 désensimée non greffée en mode tapping.



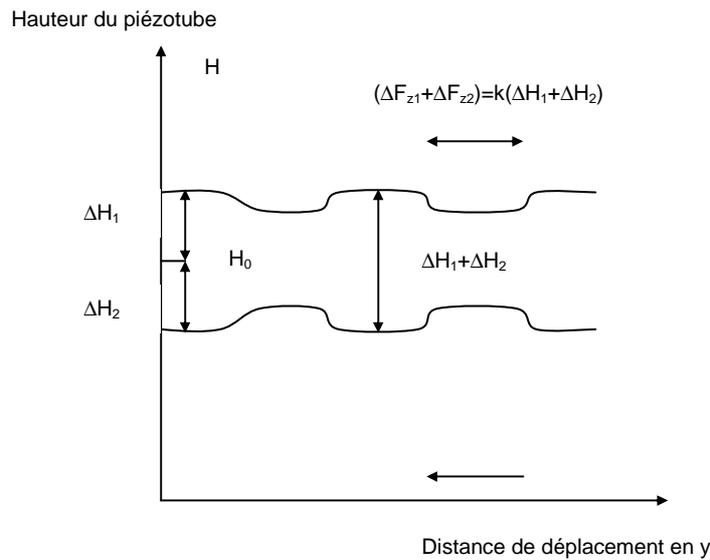
**Figure III. 7** Section transversale de la fibre de PA6,6 désensimée non greffée.



**Figure III. 8** Signaux en mode LFM à l'aller et au retour du PA6,6 non greffé

La fibre de PA 6,6 non greffée présente une surface lisse (**Figure III.6** et **III.7**). Elle a une section circulaire avec la présence de quelques irrégularités dues probablement aux opérations de filage. Des signaux LFM (à l'aller et au retour de la pointe) sont présentés à la **Figure III.8**. La différence entre les signaux à l'aller et au retour est proportionnelle à la force de frottement entre la pointe et la surface à analyser.

Cette différence entre les deux courbes est également proportionnelle au coefficient de frottement [2] (**Figure III.9**)



**Figure III. 9** Illustration de la différence en hauteur du piézotube lorsque l'échantillon est balayé en y et -y [5]

Le coefficient de frottement s'écrit :

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

Avec :

K : raideur du levier

$(\Delta H_1 + \Delta H_2)$  : la différence en hauteur du piézotube (**Figure III.9**).

L : longueur du micro-levier

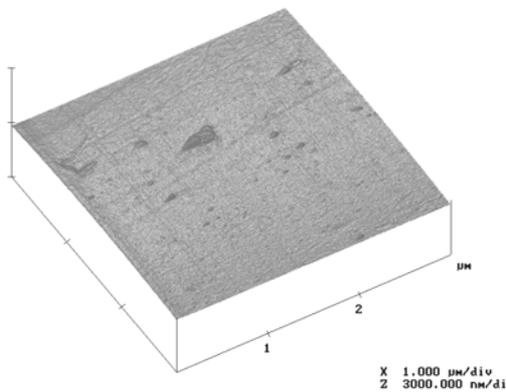
L : distance verticale entre la pointe et le support de la pointe.

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

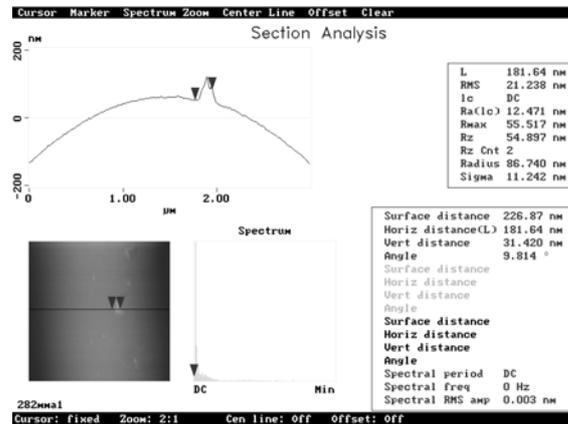
La différence entre ces deux signaux pour la fibre de PA 6,6 non greffée et désensimée (**Figure III.8**) est aux alentours de 0,91 V, et cette valeur reste constante tout le long de la surface de la fibre. Le coefficient de friction est donc uniforme sur cette fibre.

III-3.2 Famille de fibres greffées à TG%  $\approx$  2

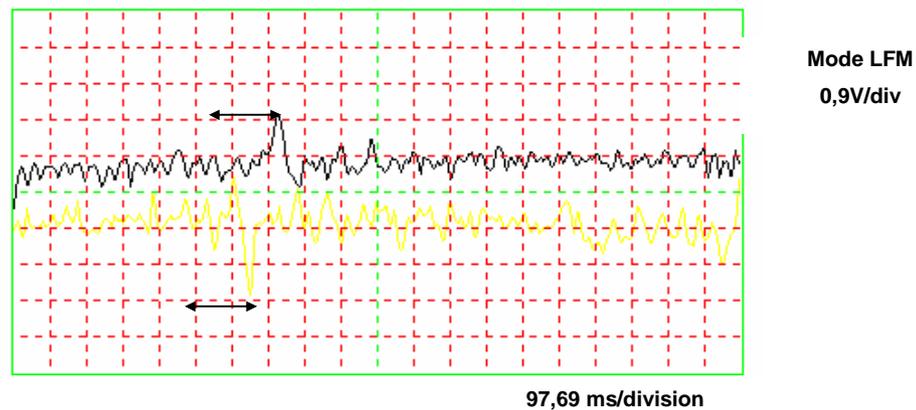
## ① Fibre MMA 2,82\_1



**Figure III. 10** Image AFM de la fibre MMA 2,82\_1 en mode tapping



**Figure III. 11** Section transversale de la fibre MMA 2,82\_1



**Figure III. 12** Signaux LFM de la fibre MMA 2,82\_1 à l'aller et au retour.

On remarque d'après l'image topographique de cette fibre (**Figure III.10** et **Figure III.11**) qu'à faible concentration en amorceur et à faible taux de greffage, des petites bosses ainsi que quelques boursoufflures apparaissent à la surface de la fibre de PA6,6. Les signaux relatifs aux images LFM confirment cette constatation où nous notons la présence de petites fluctuations des signaux à l'aller et au retour. Dans le cas du PA6,6, le coefficient de frottement est identique sur toute la surface de la fibre ce qui montre l'homogénéité chimique de cette dernière. Dans le cas de la fibre de MMA 2,82\_1 la morphologie présente des bosses et les signaux LFM (**Figure III.12**) montrent des zones où le coefficient de friction évolue très sensiblement. Ceci peut être interprété comme la présence d'hétérogénéité d'ordre chimique et dans le cas présent à la présence sur la fibre de PA6,6 de greffons de PMMA.

② Fibre MMA2, 64\_2

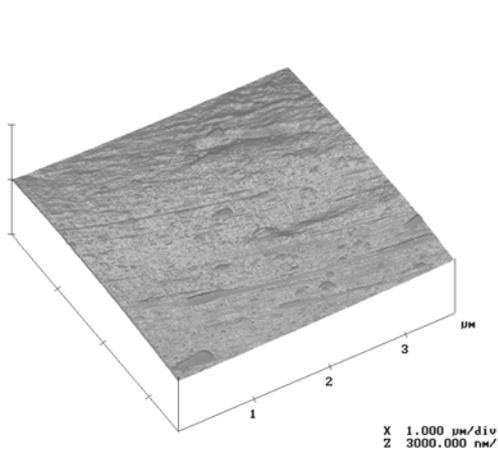


Figure III. 13 Image AFM de la fibre MMA 2,64\_2 en mode tapping

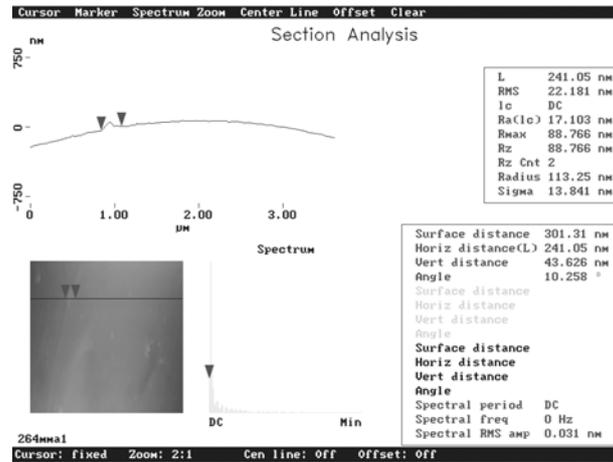


Figure III. 14 Section transversale de la fibre MMA2,64\_2

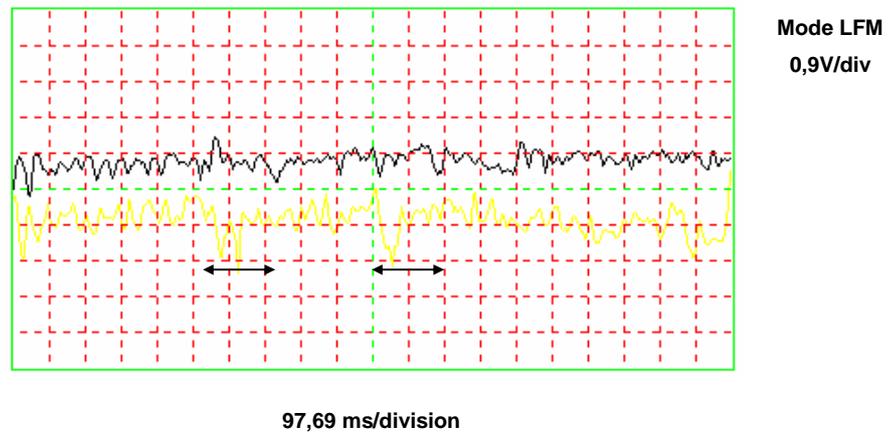
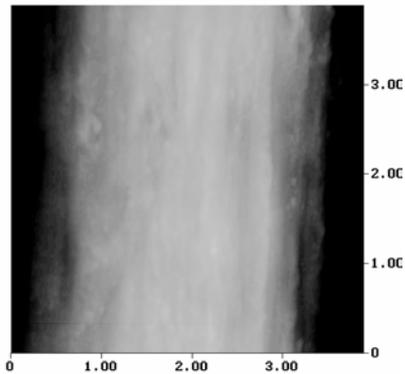


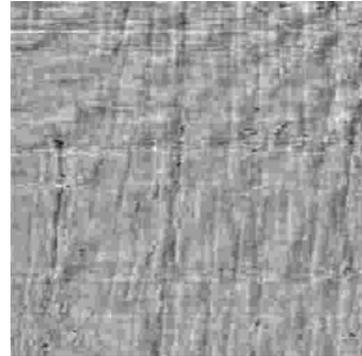
Figure III. 15 Signaux LFM à l’aller et au retour de la fibre MMA2,64\_2

Les **Figures III.13, III.16 et III.17** illustrent la topographie de la fibre MMA 2,64\_2 respectivement en mode tapping et en mode contact. Cette fibre est identique à la fibre MMA 2,82\_1, elle présente des boursouflures attribuables à la présence du PMMA greffé. Nous avons effectué l’étude LFM soit sur une coupe (**Figure III.15**) soit sur une image totale et, représenté les variations du coefficients de friction sous la forme d’une image en niveau de gris (**Figure III.17**) obtenue grâce à un programme sous MATLAB qui effectue la différence entre les images LFM à l’aller et au retour. Une zone foncée correspond à un coefficient de friction faible

et vice versa. On remarque que cette fibre contient des zones de friction élevée (en faible proportion) attribuées à la présence de PMMA greffé.

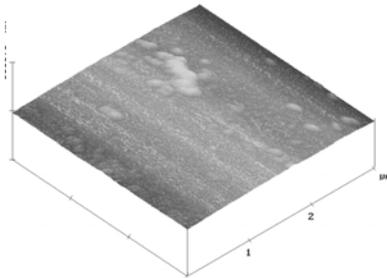


**Figure III. 16** Image AFM de la fibre  
MMA 2,64\_2 en mode contact

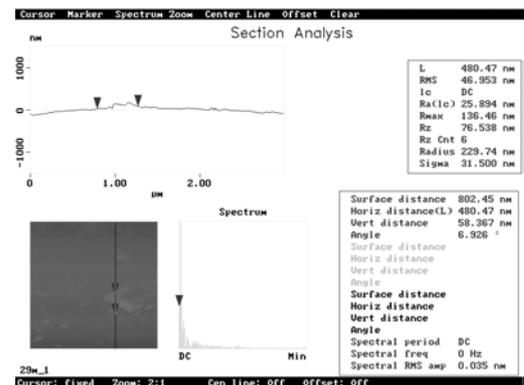


**Figure III. 17** Image LFM de la fibre  
MMA 2,64\_2

### ③Fibre MMA2\_4

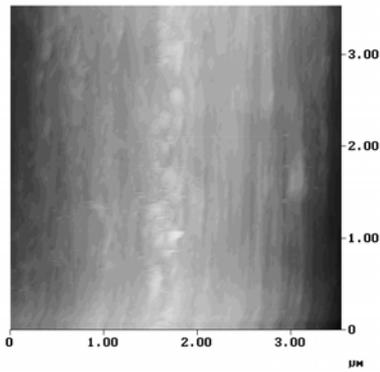


**Figure III. 18** Image AFM de la fibre  
MMA 2\_4 en mode tapping

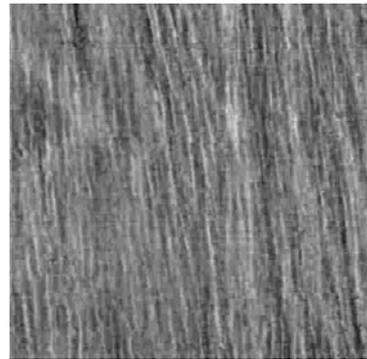


**Figure III. 19** Section transversale de la fibre  
MMA 2\_4

Cette fibre contient des bosses (**Figures III.18 et III.19**) qui ne sont pas réparties sur toute la surface, mais de dimensions plus grandes que celles de la fibre précédente (MMA 2,64\_2). Voyons ce qui se passe sur une autre zone de la surface de cette même fibre imagée avec le mode contact (**Figure III.20**).



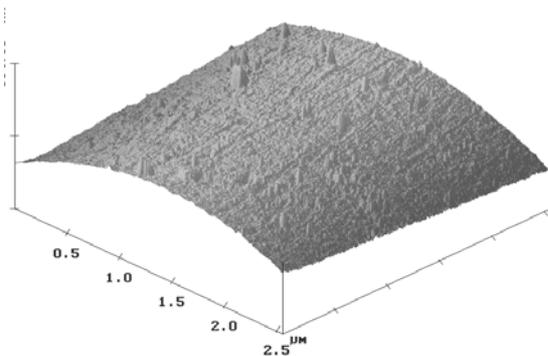
**Figure III. 20** Image AFM de la fibre MMA 2\_4 en mode contact



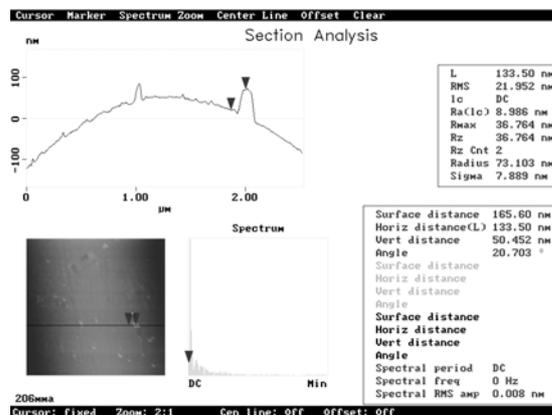
**Figure III. 21** Image LFM de la fibre MMA 2\_4

L'image topographique en mode contact est identique à celle obtenue en mode tapping. Par contre l'image en mode LFM est plus difficile à interpréter. En effet il apparaît des stries parallèles à l'axe de la fibre. Ces stries ne sont pas dues à un effet de "labourage" de la fibre par la pointe, étant donné que dans ce cas le balayage de la fibre s'est fait perpendiculairement à son axe. Nous serions donc probablement en présence d'un greffage orienté suivant l'axe principale de la fibre (**Figure III.21**).

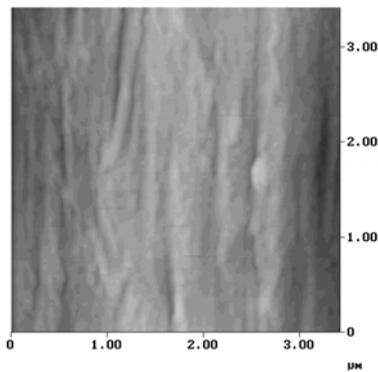
④ **Fibre MMA1,9\_6**



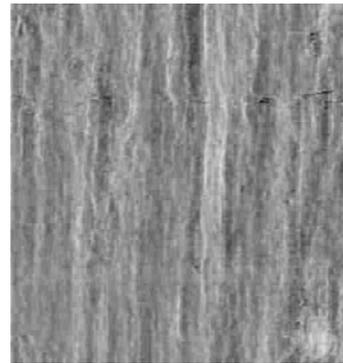
**Figure III. 22** Image AFM de la fibre MMA 1,9\_6 en mode tapping.



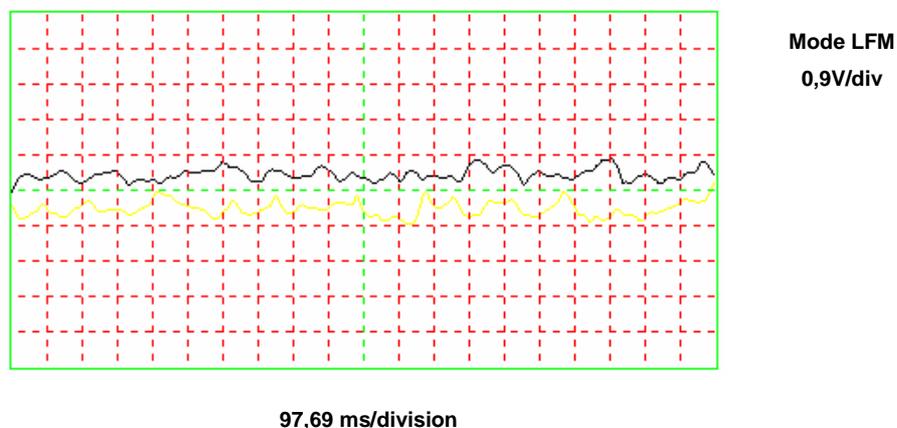
**Figure III. 23** Section transversale de la fibre MAA 1,9\_6.



**Figure III. 24** Image AFM de la fibre MMA1,9\_6 en mode contact



**Figure III. 25** Image LFM de la fibre MMA1,9\_6



**Figure III. 26** Signaux LFM de la fibre MMA 1,9\_6 à l'aller et au retour

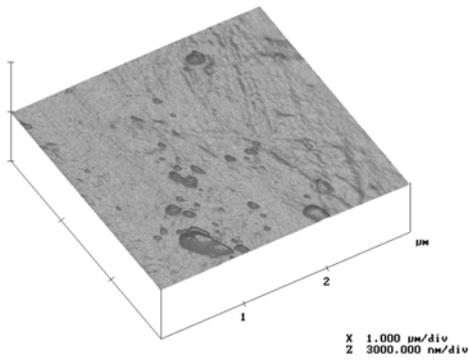
L'image AFM en mode résonnant relative à cette fibre (**Figure III.22**) montre une surface couverte de petites bosses de hauteur 8,8 nm. Comme pour la fibre MMA 2\_4 en mode contact, on observe la présence de lignes longitudinales (**Figure III.24**), confirmé par l'image LFM (**Figure III.25**). Cette dernière laisse apparaître des zones de friction élevées attribuables à la présence de PMMA sur cette fibre. Ceci est compatible avec l'image en mode tapping, car hormis les bosses observées, on peut également observer la présence de ces lignes.

D'un point de vue qualitatif on peut remarquer que la proportion de surface couverte est plus importante que dans les cas précédents confirmant l'hypothèse émise à savoir à taux de greffage identique, il se produit un accroissement de la surface couverte en fonction de la concentration en amorceur.

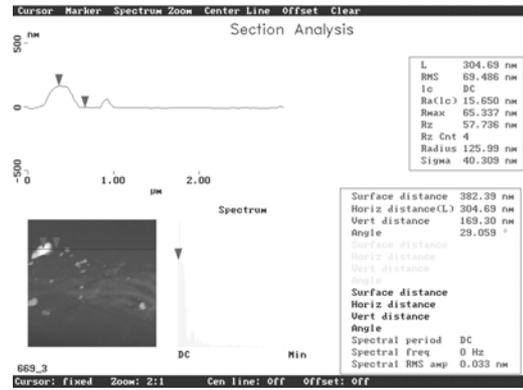
**III-3.3 Famille de fibres greffées à TG% ≈ 6**

Nous allons dans un premier temps présenter l'ensemble des images obtenues pour cette famille de fibres.

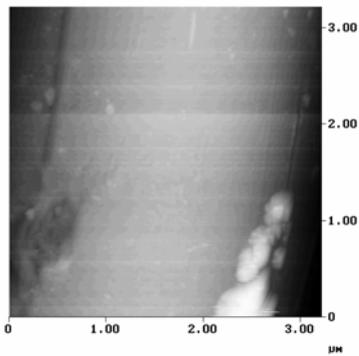
**① Fibre MMA6, 69\_1**



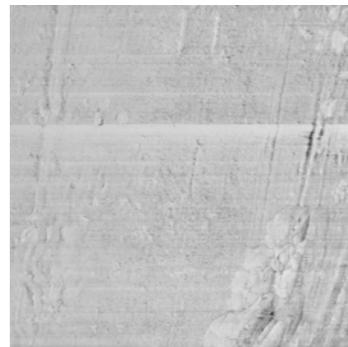
**Figure III. 27** Image AFM de la fibre MMA 6,69\_1 en mode tapping



**Figure III. 28** Section transversale de la fibre MMA 6,69\_1



**Figure III. 29** Image AFM de la fibre MMA 6,69\_1 en mode contact



**Figure III. 30** Image LFM de la fibre MMA 6,69\_1

② Fibre MMA 5,18\_2

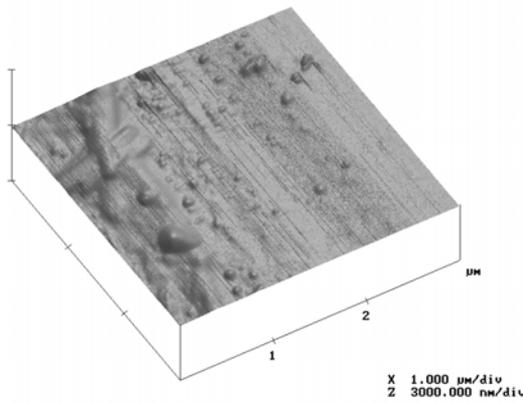


Figure III. 31 Image AFM de la fibre MMA 5,18\_2 en mode tapping

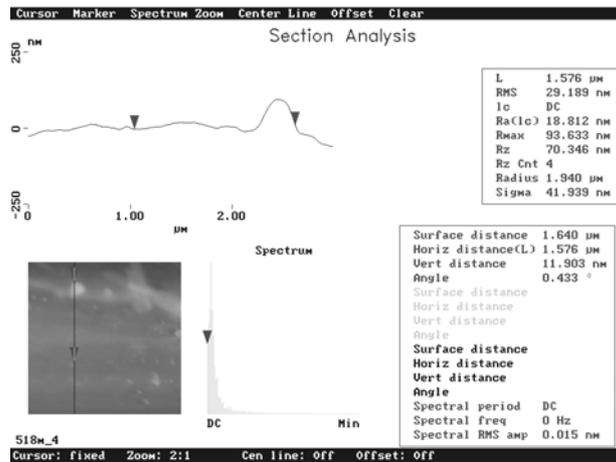


Figure III. 32 Section transversale de la fibre MMA 5,18\_2

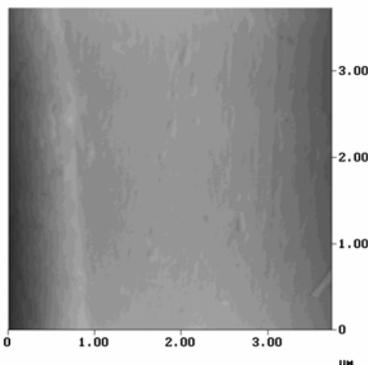


Figure III. 33 Image AFM de la fibre MMA 5,18\_2 en mode contact

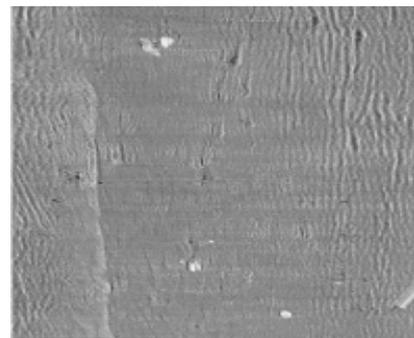


Figure III. 34 Image LFM de la fibre MMA 5,18\_2

③ Fibre MMA 5,07\_4

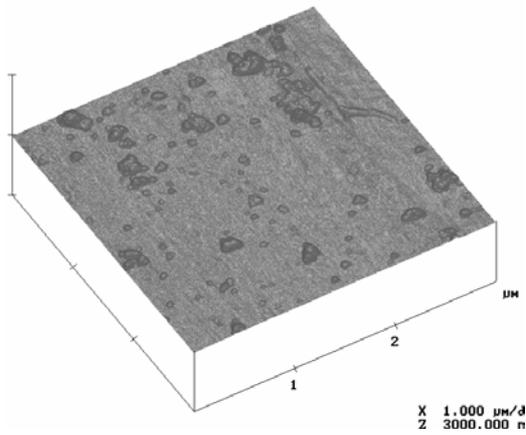


Figure III. 35 Image AFM de la fibre MMA 5,07\_4 en mode tapping

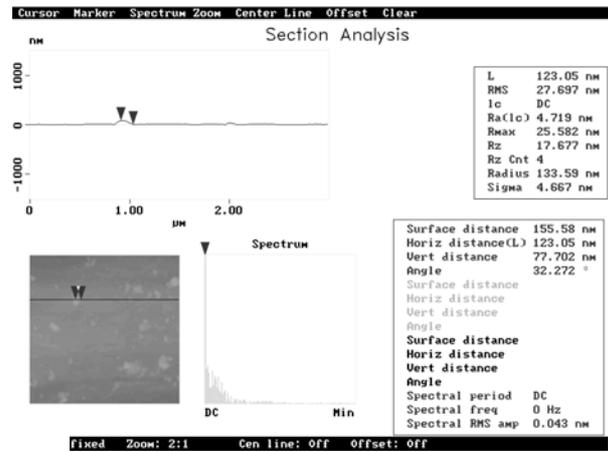


Figure III. 36 Section transversale de la fibre MMA 5,07\_4

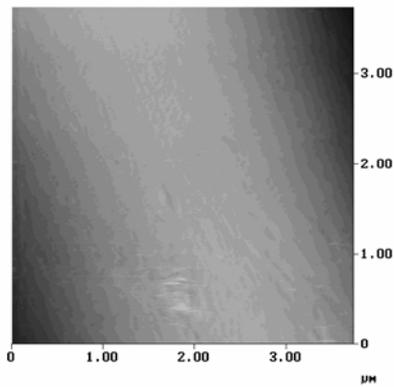


Figure III. 37 Image AFM de la fibre MMA 5,07\_4 en mode contact

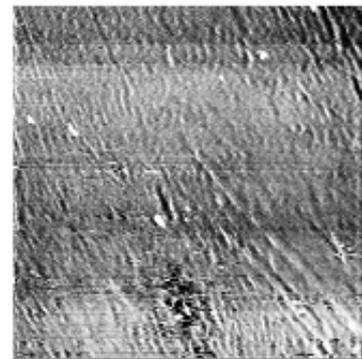


Figure III. 38 Image LFM de la fibre MMA 5,07\_4

④ Fibre MMA 6,07\_6

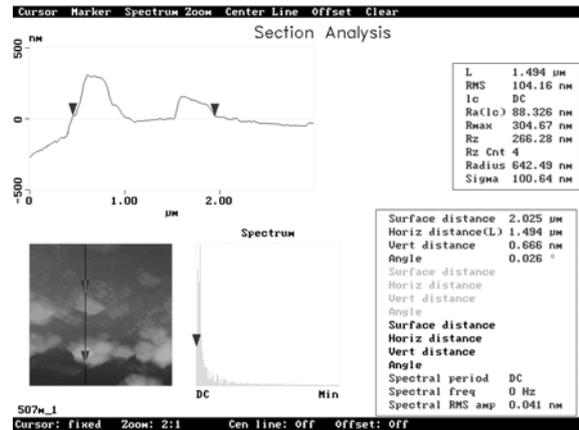
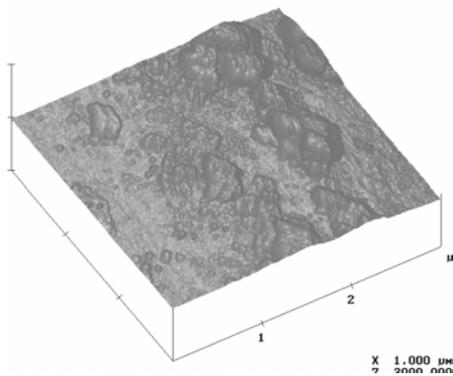


Figure III. 39 Image AFM de la fibre MMA 6,07\_6

Figure III.40 Section transversale de la fibre MMA 6,07\_6

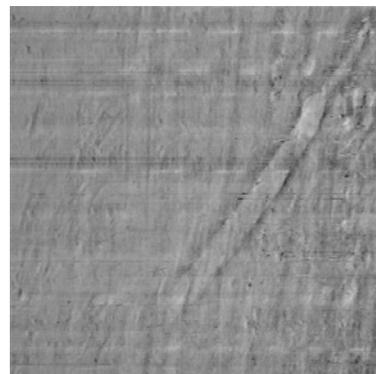
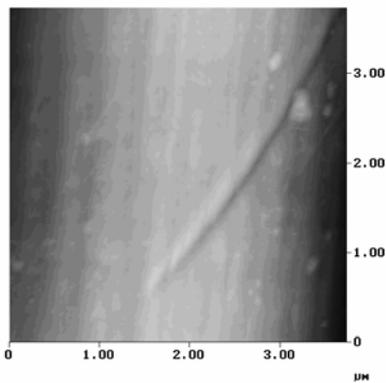


Figure III. 41 Image AFM de la fibre MMA 6,07\_4 en mode contact

Figure III. 42 Image LFM de la fibre MMA 6,07\_4

Les images AFM de la famille de fibres à un TG ≈ 6% (Figures III.27, III.28, III.29, III.31, III.32, III.33, III.35, III.36 et III.37) présentent toutes des îlots dont la densité surfacique croît avec la concentration en amorceur. Au niveau LFM, (Figures III.30, III.34, III.38, III.41 et III.42) nous observons des variations du coefficient de frottement en relation avec les images

topographiques correspondantes. On note également comme pour la famille précédente la présence de stries longitudinales mais beaucoup plus estompées.

### III-3.4 Famille de fibres greffées à TG % $\approx$ 30

De même que pour la série de fibres précédentes, nous allons présenter l'ensemble des images obtenues pour cette famille.

#### ① Fibre MMA 33\_1

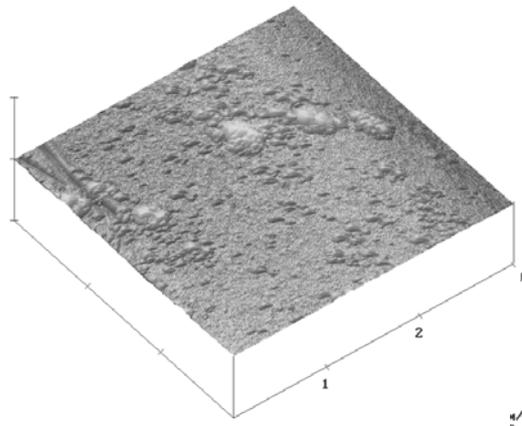


Figure III. 43 Image topographique de la fibre MMA 33\_1 en mode tapping

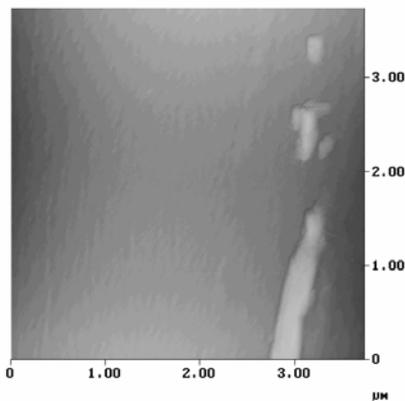


Figure III. 44 Image AFM de la fibre  
MMA 33\_1 en mode contact

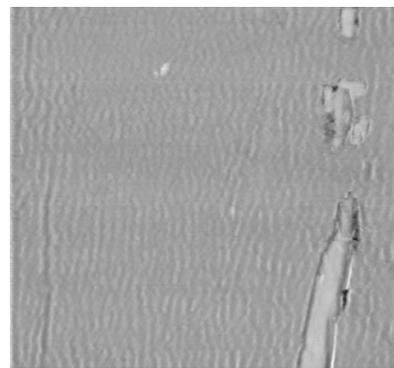
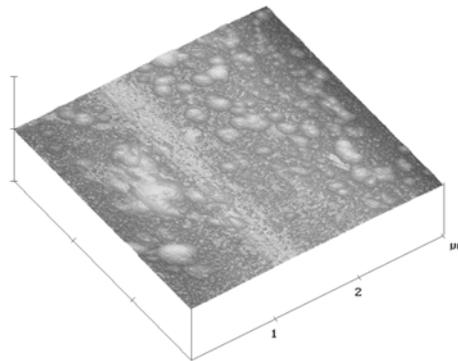
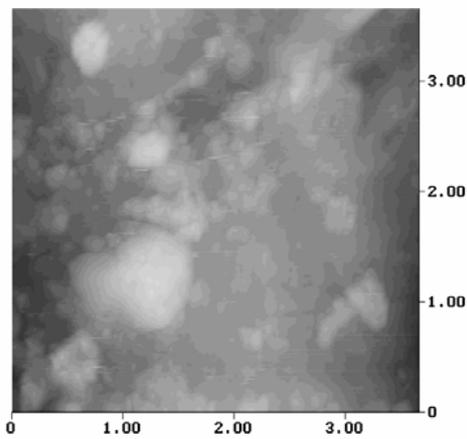
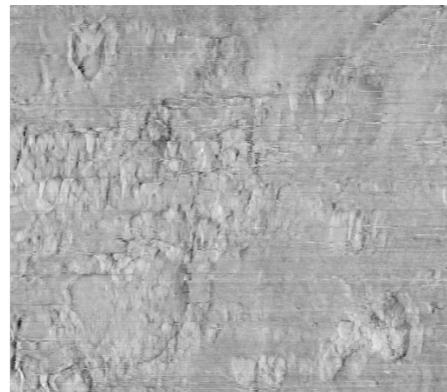
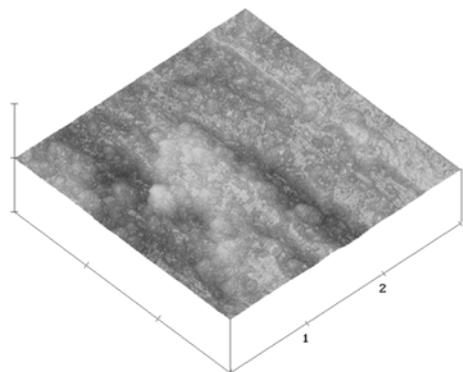


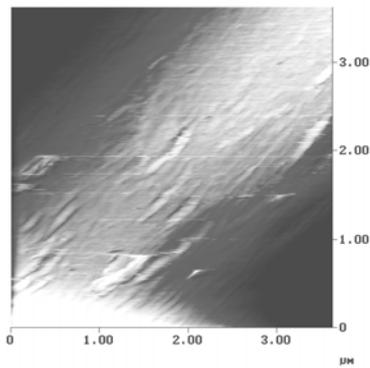
Figure III. 45 Images LFM de la fibre  
MMA 33\_1

## ② Fibre MMA 28,53\_2

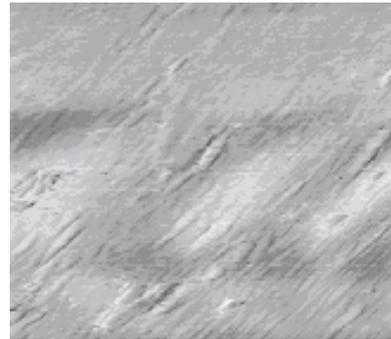
**Figure III. 46** Image AFM de la fibre MMA 28,53\_2 en mode tapping**Figure III. 47** Image AFM de la fibre MMA 28,53\_2 en mode contact**Figure III. 48** Image LFM de la fibre MMA 28,53\_2

## ③ Fibre MMA32,35\_4

**Figure III. 49** Image AFM de la fibre MMA 32,35\_4 en mode tapping

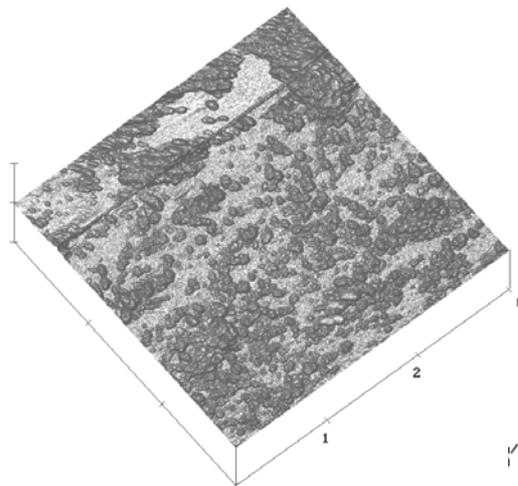


**Figure III. 50** Image AFM de la fibre  
MMA 32,35\_4 en mode contact



**Figure III. 51** Image LFM de la fibre  
MMA 32,35\_4

#### ④ Fibre MMA29\_6



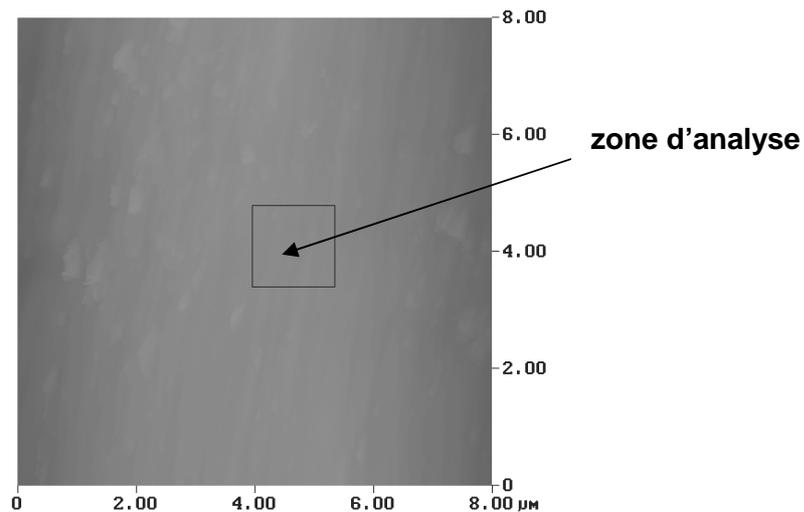
**Figure III. 52** Image AFM de la fibre MMA 29\_6 en mode tapping

Pour l'ensemble de cette famille à taux de greffage élevé nous observons au niveau de la morphologie (**Figures III.43, 44, 46, 47, 49, 50, 52**) l'apparition d'excroissances dont l'importance augmente avec la concentration en amorceur. Les images LFM (**Figures III.45, 48, 51,** ) montrent une surface beaucoup plus homogène au niveau coefficient de friction. Le PMMA greffé qui se développe sous forme d'excroissances conduit à une fibre qui nous semble pour ce taux de greffage complètement recouverte de greffon.

### III-4 Mesure de la rugosité

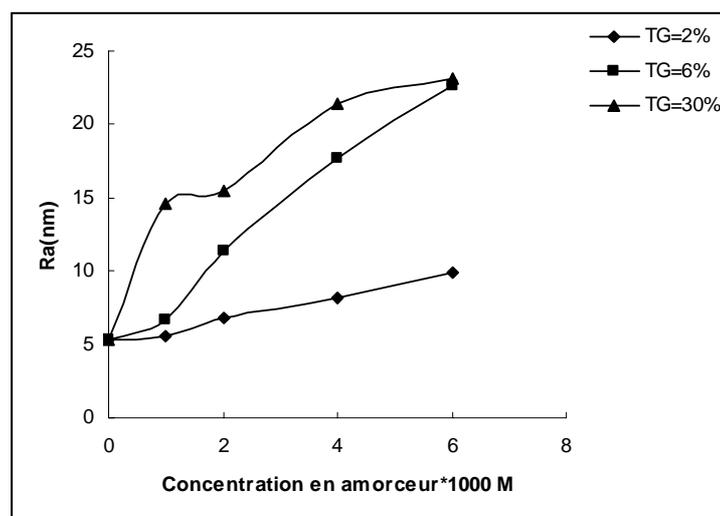
Dans l'optique de comparer les fibres greffées avec le méthacrylate de méthyle, nous avons entrepris des mesures de rugosité moyenne Ra de leurs surfaces modifiées.

La grandeur Ra est présentée par l'équation (I.15). Une zone d'analyse est choisie pour la détermination de la rugosité (**Figure III.53**). Cette zone est petite et située sur la partie plane de la fibre afin d'éliminer les problèmes liés au rayon de courbure de la fibre.



**Figure III. 53** Choix de la zone d'analyse pour la détermination de la rugosité à partir d'une image topographique.

L'évolution de Ra en fonction de la concentration en amorceur pour chaque famille de fibres est illustrée par la **Figure III.54**



**Figure III. 54** Rugosité moyenne des familles de fibres de PA6,6 greffées avec le MMA

D'après la **Figure III.54**, nous remarquons que la rugosité des fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA augmente avec la concentration en amorceur. En effet lorsque la concentration en amorceur augmente le nombre de sites actifs présents à la surface de la fibre augmente. Ces sites sont les points d'ancrage des greffons et c'est autour de ces points que vont se développer les îlots observés. En conséquence la densité surfacique des îlots à taux de greffage constant va croître avec la concentration en amorceur et de ce fait la rugosité aurait le même comportement. De même à concentration en amorceur constante, la rugosité croît avec le taux de greffage. En effet à concentration en amorceur identique, le nombre de sites actifs sur la fibre est constant et c'est la taille des îlots qui va croître conduisant à une augmentation de la rugosité.

### III-5 Caractérisation thermodynamique

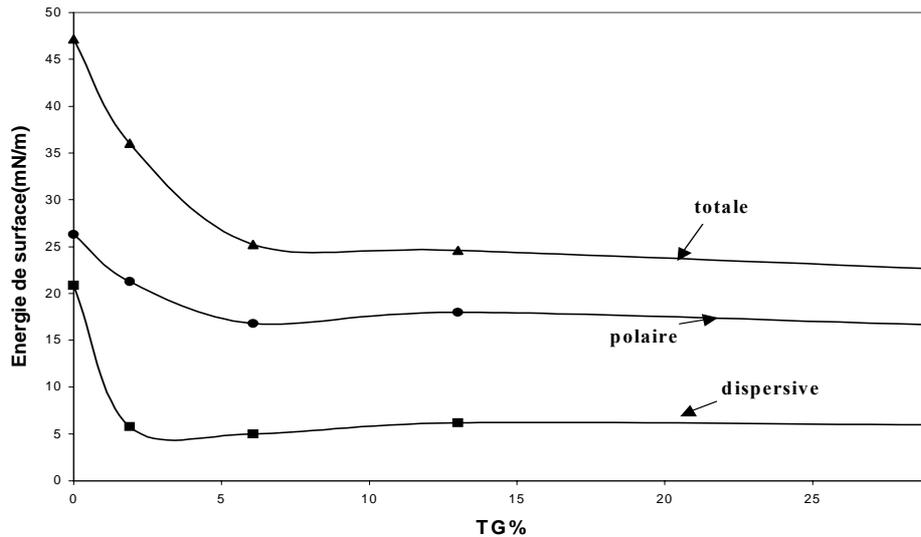
Nous avons adopté la méthode tensiométrique présentée dans le chapitre précédent pour déterminer la variation de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MMA en étudiant l'influence de deux paramètres : la concentration en amorceur et le taux de greffage. Par la suite nous avons déterminé la variation de l'hétérogénéité de surface des familles de fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA en fonction de la concentration en amorceur.

#### III-5.1 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MMA en fonction du taux de greffage (pour une même concentration en amorceur)

Nous nous contentons d'illustrer par la **Figure III.55**, les courbes de l'évolution des composantes dispersives, polaires et totales de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MMA avec une concentration en amorceur (persulfate de sodium) de  $6 \cdot 10^{-3}$  M.

Les fibres que nous avons caractérisées sont: PA6,6(0), MMA 1,9\_6, MMA 6,07\_6, MMA 13,6\_6 et la fibre MMA 29\_6.

L'analyse linéaire de la courbe  $\gamma_l(1+\cos\theta)/2(\gamma_l^d)^{1/2}$  en fonction de  $\left(\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}\right)^{1/2}$  nous permet de déterminer les  $\gamma_s$ ,  $\gamma_s^d$  et de  $\gamma_s^p$  en fonction du taux de greffage pour chaque fibre.



**Figure III. 55.** Variation des énergies de surface des fibres de PA 6-6 greffées par le MMA

L'énergie de surface diminue avec l'augmentation du taux de greffage. En effet la composante dispersive diminue de 20,86 mN/m pour le PA 6,6 non greffé à 5,976 mN/m dans le cas du PA 6,6 greffé à un TG% = 29 (MMA 29\_6). Cependant la composante polaire diminue à partir d'un TG% = 2. Elle demeure presque invariable avec l'augmentation du taux de greffage à partir d'un TG % = 6. L'énergie de surface totale diminue et atteint un palier à partir d'un taux de greffage de 6% (Fibre MMA 6,07\_6).

Le **Tableau III.2** illustre les différentes valeurs d'angle de contact pour chaque fibre et pour chaque liquide test utilisé. Elles sont la moyenne de 5 essais :

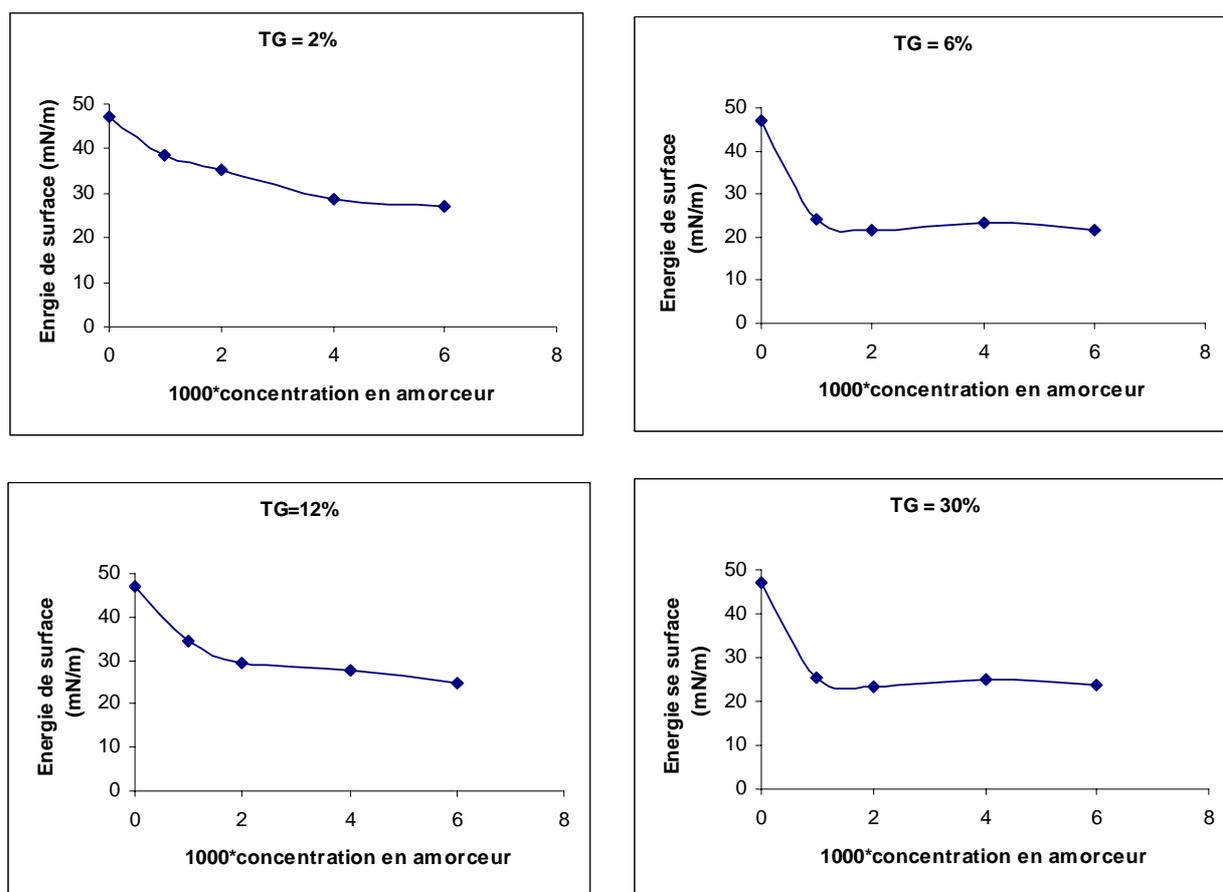
liquide	Fibres				
	PA6-6	MMA1,9_6	MMA6,07_6	MMA13,6_6	MMA29_6
Eau	64 ± 2	74 ± 1	80 ± 3	61 ± 1	86,42 ± 1
Glycérol	57 ± 2	62 ± 1	64 ± 1	64 ± 4	80 ± 3
TCP	24 ± 2	18 ± 2	14 ± 2	20 ± 1	27 ± 2
Bromonaphtalène	30 ± 1	23 ± 2	61 ± 2	27 ± 2	34 ± 2

**Tableau III. 2** Angles de contact en degré pour chaque liquide test pour les fibres de PA6,6 greffées avec le MMA

D'après ce tableau nous remarquons, que les fibres de PA6,6 greffées avec le MMA à taux de greffage de 29% sont devenues plus hydrophobes [1] C'est un résultat prévisible vu la nature hydrophobe du greffon.

### III-5.2 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA en fonction de la concentration en amorceur

La **Figure III.56** illustre la variation de l'énergie de surface des familles de fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA à TG% = 2, TG% = 6, TG% = 12 et TG% = 30 en fonction de la concentration en amorceur.



**Figure III. 56** Illustration de la variation de l'énergie de surface des fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA en fonction de la concentration en amorceur pour différents taux de greffage.

On remarque d'après ces courbes (**Figure III. 56**) que l'énergie de surface des fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA à taux de greffage constant, évolue de la même manière en fonction de la concentration en amorceur, elle diminue avec l'augmentation de cette concentration.

Les résultats précédents (**Figure III. 55**) montrent qu'à une concentration en amorceur constante et en fonction du taux de greffage, la surface du PA 6,6 se recouvre progressivement de PMMA entraînant une diminution progressive de l'énergie de surface. Ce recouvrement dépend du taux de greffage mais également de la concentration en amorceur. A taux de greffage constant, le recouvrement augmente avec la concentration en amorceur. L'ensemble de ces résultats corrobore ceux obtenus lors de l'étude des propriétés morphologiques des fibres de PA 6,6 avec le microscope à force atomique.

### III-5.3 Etude de l'hétérogénéité de surface des familles de fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA

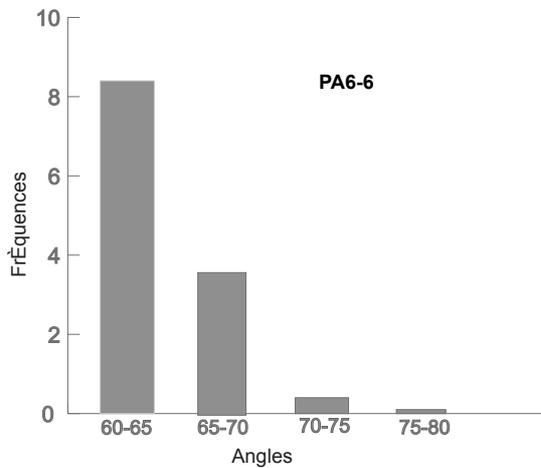
Pour cette partie les angles de contact sont déterminés par la technique de la goutte posée. Nous avons adopté la même démarche que **Wolf et al** [3] pour étudier l'hétérogénéité de surface des familles de fibres greffées avec le MMA.

En premier lieu, nous avons utilisé l'huile minérale ( $\gamma_l=30,2$  mN/m) pour déterminer le comportement au mouillage et au démouillage des familles de fibres de PA6,6 greffées avec le MMA. Les angles de contact trouvés avec ce liquide apolaire sont très faibles voir même nuls. Nous pouvons considérer que les fibres sont totalement mouillées par ce liquide. De ce fait il ne présente pas d'intérêt notable pour notre étude.

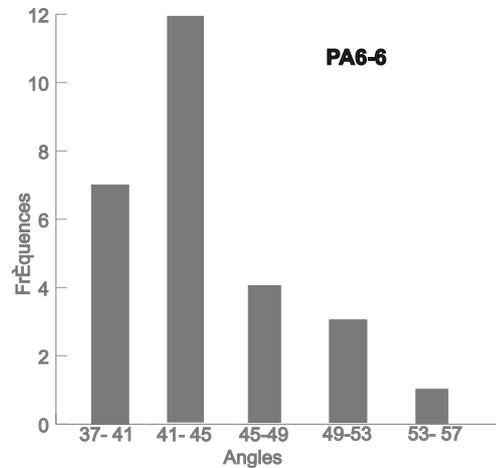
Le glycérol étant un liquide polaire très peu volatil grâce à sa viscosité élevée, et sa tension de surface élevée (**Tableau II.6**) a été retenu comme liquide test pour étudier l'hétérogénéité de surface des fibres de PA6,6.

Pour une lecture plus aisée des valeurs d'angles de contact, notre première tâche consistait à représenter les histogrammes des distributions angulaires dans le cas du mouillage et du démouillage avec le glycérol. Ces histogrammes sont réalisés en comptant le nombre de mesures (fréquences) dans chaque classe angulaire pour chaque fibre appartenant à la même famille.

► **Fibre de PA 6,6 non greffée**



**Figure III. 57** Histogramme de mouillage de la fibre de PA 6,6



**Figure III. 58** Histogramme de dé mouillage de la fibre de PA 6,6

Dans le cas du mouillage (**Figure III.57**), les angles de contact s'étalent sur une plage de 20°, avec une grande fréquence autour de 55-60 et une valeur moyenne de  $\theta_a = 57^\circ$ . Toutefois, dans le cas du dé mouillage (**Figure III.58**), les angles de contact s'étalent sur une plage de 20° avec une grande fréquence autour de 41-45° et une valeur moyenne de  $\theta_r = 44,18^\circ$ . Cette valeur de  $\theta_r$  est en accord avec celle trouvée au cours d'une étude antérieure [1]. Les valeurs moyennes de chaque distribution ainsi que la valeur de l'hystérésis de mouillage de la fibre de PA 6,6 dans le glycérol sont indiquées dans le **Tableau III.3**.

	$\theta_A$	$\theta_R$	$H = \theta_A - \theta_R$
PA6,6	$57^\circ$	$44,18^\circ$	$12,82^\circ$

**Tableau III. 3.** Valeur d'hystérésis de mouillage de la fibre de PA 6,6 dans le glycérol.

Nous remarquons d'après le **Tableau III.3** que la fibre de PA 6,6 nue présente une valeur assez élevée de l'hystérésis de mouillage.

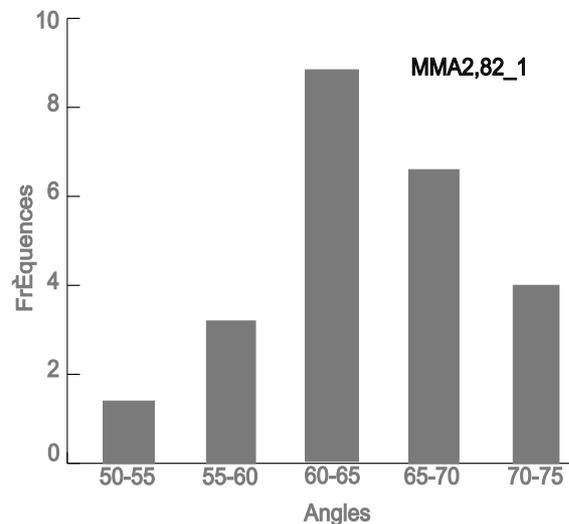
Cette hystérésis peut être attribuée soit à une hétérogénéité physique (rugosité), ou chimique

(composition chimique de la surface) ou soit à une diffusion du liquide ou encore au retournement de fonctions de la surface. Nous pouvons éliminer le phénomène de retournement de fonctions étant donné que la température de transition vitreuse du PA 6,6 est supérieure à la température ambiante.

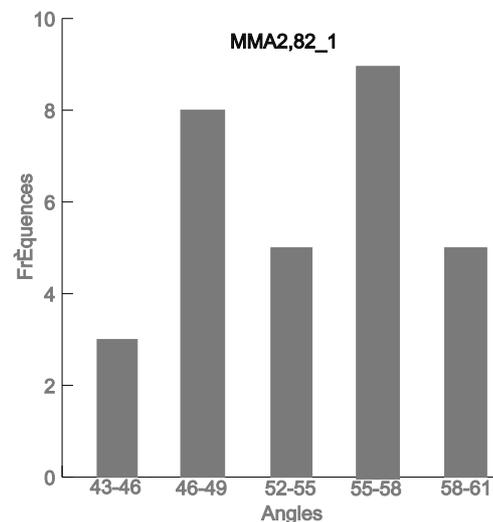
En ce qui concerne la rugosité **Eick et al** [5] ont montré que des rugosités inférieures à  $0,1 \mu\text{m}$  n'entraînent pas d'hystérésis de mouillage. L'hystérésis de cette fibre pourrait être donc attribué soit à une hétérogénéité chimique (problème de désensimage) ou à une pollution de la fibre.

► Famille de fibres greffées à un TG %  $\approx 2$

✓ Fibre MMA 2,82\_1



**Figure III. 59.** Histogramme de mouillage de la fibre MMA 2,82\_1

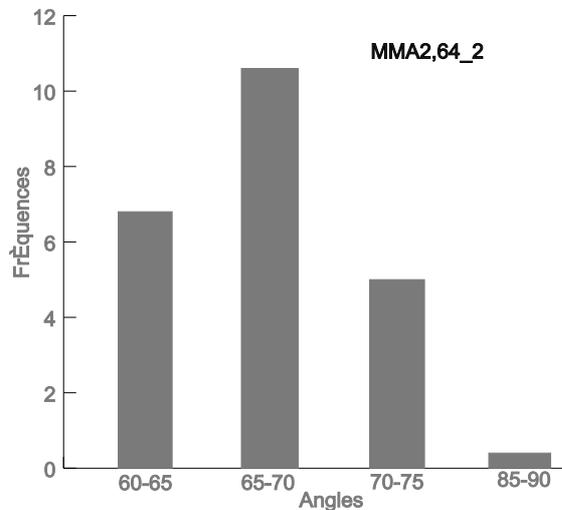


**Figure III. 60.** Histogramme de démouillage de la fibre MMA 2,82\_1

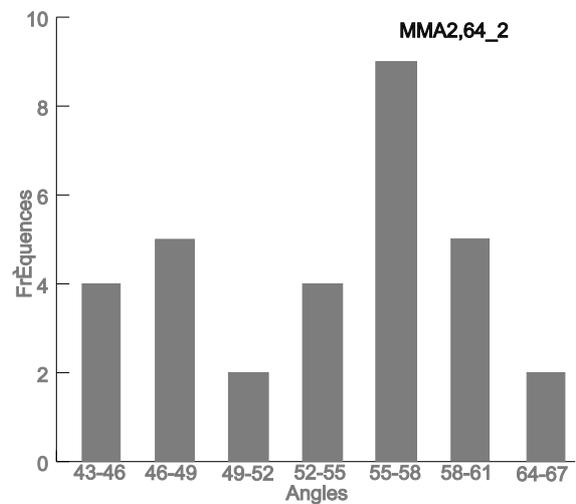
Si nous regardons d'un peu plus près l'histogramme des angles de contact au démouillage (**Figure III.60**) de la fibre MMA 2,82\_1, nous remarquons la présence d'une double distribution. Cette dernière est centrée vers  $46^\circ$  et  $56^\circ$ , ces valeurs d'angles de contact correspondent sensiblement aux valeurs observées pour le PA 6,6 d'une part et pour le PMMA d'autre part. En fait statistiquement le mouillage et le démouillage révèlent les deux natures chimiques des surfaces composant la fibre.

L'histogramme de mouillage (**Figure III.59**) met en évidence la présence d'angles de contact élevés caractéristique du PMMA présent à la surface de la fibre.

## ✓Fibre MMA 2, 64\_2



**Figure III. 61** Histogramme de mouillage de la fibre MMA 2,64\_2



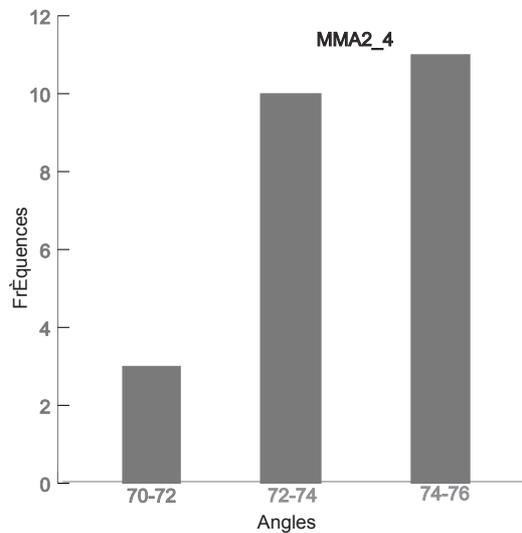
**Figure III. 62** Histogramme de dé mouillage de la fibre MMA2,64\_2

De même que précédemment :

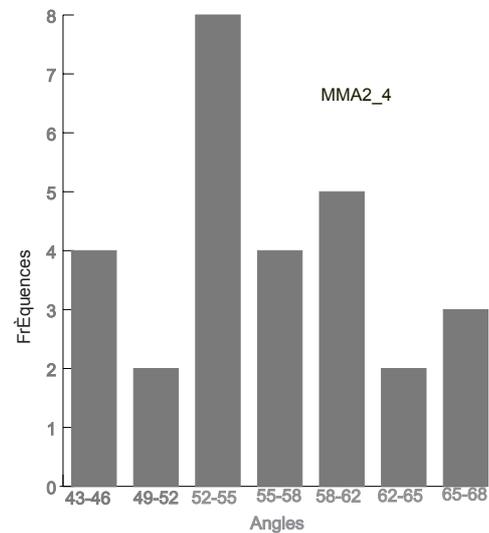
- l'historgramme de mouillage (**Figure III.61**) montre un glissement de l'historgramme vers des valeurs plus élevées.
- l'historgramme de dé mouillage (**Figure III.62**) présente une double distribution centrée sur les mêmes valeurs mais avec des proportions relatives différentes mettant en évidence une plus grande proportion pour les angles centrés vers 55°.

Ces résultats montrent qu' à taux de greffage constant l'augmentation de la concentration en amorceur conduit à un recouvrement plus important de la surface du PA 6,6 par le PMMA.

## ✓Fibre MMA 2\_4



**Figure III. 63** Histogramme de mouillage de la fibre MMA 2\_4



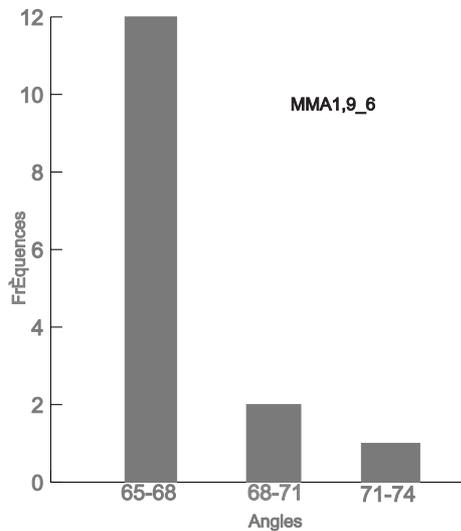
**Figure III. 64** Histogramme de démouillage de la fibre MMA 2\_4

A partir des **Figures III.63** et **III. 64** nous pouvons faire les mêmes conclusions que précédemment à savoir :

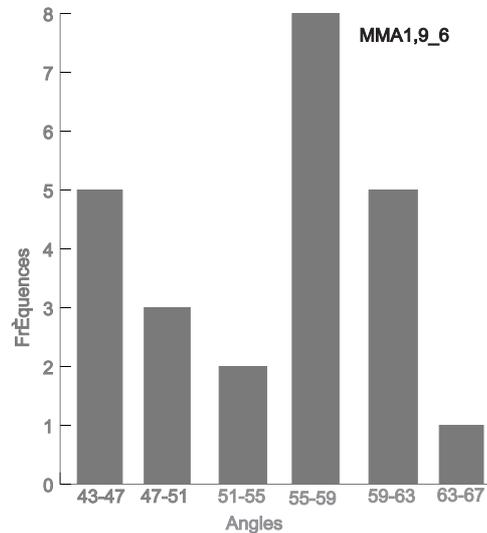
- l'histogramme de mouillage glisse vers des valeurs élevées de  $\theta_a$
- l'histogramme de démouillage présente une double distribution avec une présence relative plus importante des angles de contact élevés

En conséquence, le taux de recouvrement du PA 6,6 par le PMMA continue de croître avec la concentration en amorceur.

## ✓Fibre MMA 1,9\_6



**Figure III. 65** Histogramme de mouillage de la fibre MMA 1,9\_6



**Figure III. 66** Histogramme de démouillage de la fibre MMA 1,9\_6

Nous observons dans le cas de la fibre de MMA 1,9\_6 (**Figure III.65** et **III.66**) les mêmes phénomènes que pour l'ensemble de la famille à TG  $\approx$  2%.

Donc pour récapituler l'ensemble des résultats relatifs à cette famille de fibres, nous pouvons exposer la conclusion suivante :

les fibres de cette famille présente une double répartition des angles de contact au démouillage.

**Johnson & Dettre** [4] ont montré que les surfaces de faible énergie comportant des défauts de haute énergie sont sensibles au démouillage, tandis que les surfaces de haute énergie avec des défauts de faible énergie sont sensibles au mouillage.

La variation d'angle de contact serait uniquement due à la variation de la composition chimique de la surface, par AFM nous avons noté des surfaces hétérogènes avec la présence des bosses qui ne sont pas réparties de la même manière malgré un taux de greffage de même ordre de grandeur.

Le **Tableau III.4** résume les variations des angles de contact des différentes distributions pour cette famille de fibres.

<b>Fibre</b>	$\theta_a$	$\theta_r$	$H=\theta_a-\theta_r$
<b>PA 6,6</b>	57	44,18	12,82
<b>MMA 2,82_1</b>	66	54	12
<b>MMA 2,64_2</b>	68	55	13
<b>MMA 2_4</b>	67	53	14
<b>MMA 1,9_6</b>	62	55	7

**Tableau III. 4** Variation des angles de contact pour la famille de fibres greffées à TG%  $\approx$  2

Nous remarquons que le greffage du MMA à faible taux de greffage a induit une hétérogénéité au niveau de la surface des fibres de PA6,6. Les variations d'angle de contact ainsi que l'hystérésis de mouillage seront interprétés en terme d'hétérogénéité physique (rugosité) ou chimique (Composition chimique de la surface).

Afin de déterminer quantitativement le taux de recouvrement de surface des familles de fibres greffées avec le MMA, nous pouvons appliquer la formule de Cassie [5] comme suit

$$\cos\theta = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad \text{(III. 3)}$$

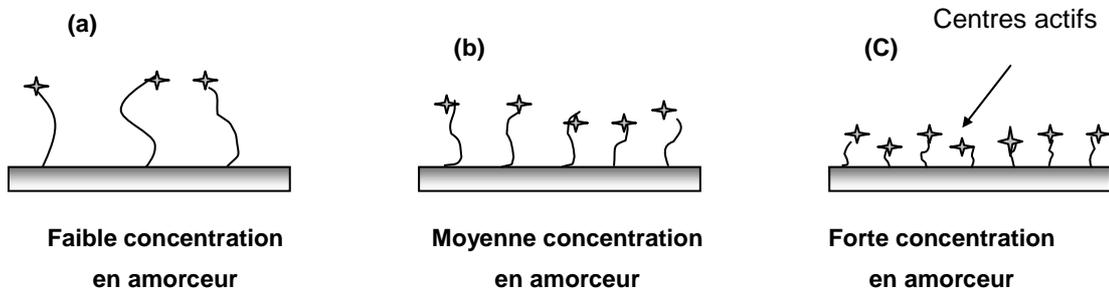
Où  $f_1$  et  $f_2$  représentent les fractions de surface occupées par les éléments 1 et 2,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont respectivement les angles de contact intrinsèques des fractions 1 et 2.

En supposant que le polyamide nu a une surface de haute énergie avec un angle de contact intrinsèque de l'ordre de 44,18° et que la surface du poly(méthacrylate de méthyle) a une surface de basse énergie de surface avec un angle de contact (au retrait) de l'ordre de 64°, nous pouvons calculer les fractions de surface occupées par le polyamide et le poly(méthacrylate de méthyle). Ces résultats seront présentés dans le **Tableau III.5**.

<b>Fibre</b>	<b>PA 6,6 (0)</b>	<b>MMA 2,82_1</b>	<b>MMA 2,64_2</b>	<b>MMA 2_4</b>	<b>MMA 1,9_6</b>
$\theta$	44,18°	54	55	53	55
Fraction de PA 6,6	1	0,536	0,485	0,586	0,485
Fraction de PMMA	0	0,464	0,515	0,414	0,515

**Tableau III. 5** Fractions de surface occupées par le polyamide et le PMMA pour la famille de fibres greffées à TG%  $\approx$  2

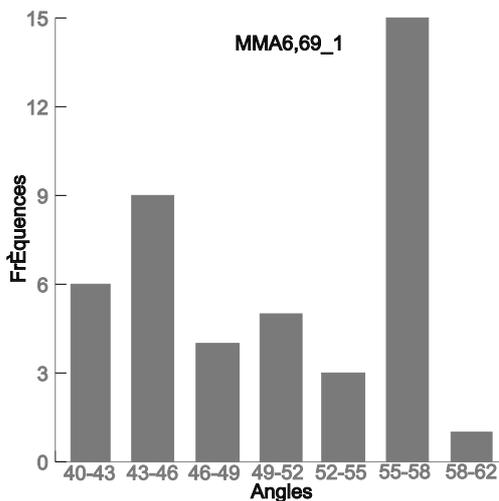
Nous constatons que la fraction de surface du PMMA a tendance à augmenter avec la concentration en amorceur. Augmenter la concentration en amorceur dans le milieu réactionnel, favorise la formation de radicaux à la surface de la fibre capables d'amorcer le greffage, la **Figure III.68** schématise ce phénomène :



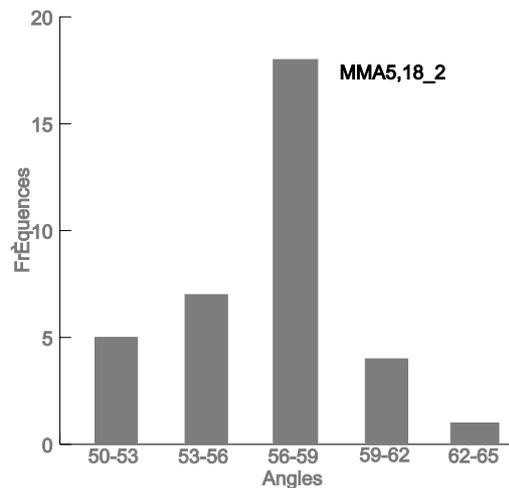
**Figure III. 67** Schématisation des chaînes greffées avec des concentrations en sites actifs différentes mais à un taux de greffage identique.

#### ► Famille de fibres à TG% $\approx$ 6

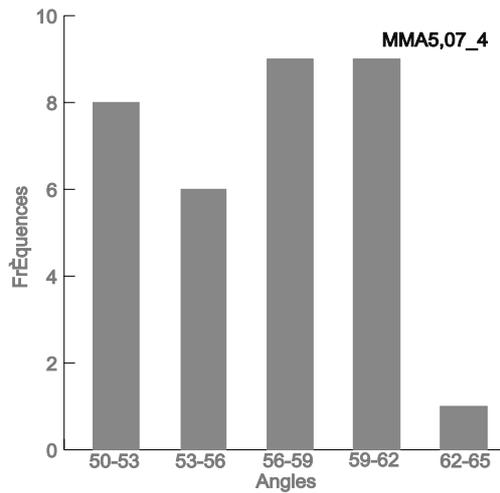
Suite à l'étude de la famille de fibres à TG%  $\approx$  2, nous ne reporterons désormais et pour l'ensemble des familles étudiées que les histogrammes de démouillage. Le calcul de l'hystérésis s'effectuera à partir des valeurs moyennes obtenues lors du mouillage.



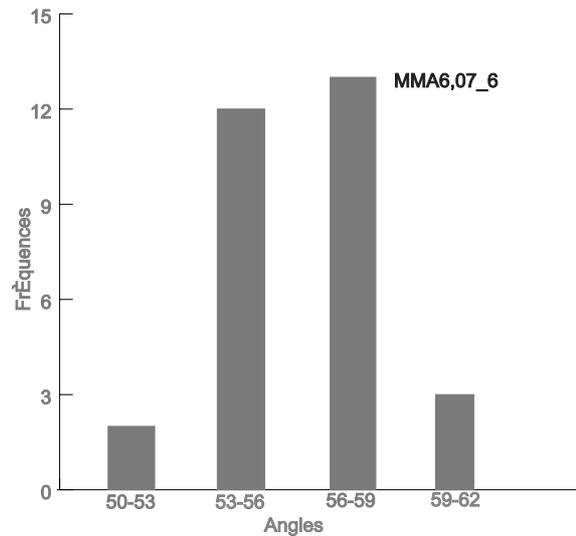
**Figure III. 68** Histogramme de démouillage de la fibre MMA 6,69\_1.



**Figure III. 69** Histogramme de démouillage de la fibre MMA 5,18\_2.



**Figure III. 70** Histogramme de démouillage de la fibre MMA 5,07\_4



**Figure III. 71** Histogramme de démouillage de la fibre MMA6,07\_6

Pour l'ensemble de la famille de fibres à  $TG \approx 6\%$ , nous remarquons que les histogrammes de démouillage ( **Figures III.68, III.69, III.70 et III.71**) présentent deux distributions d'angles de contact.

Pour la fibre MMA6,69\_1 (**Figure III.68**) les deux distributions d'angles de contact sont centrées entre  $44,5^\circ$  et  $57^\circ$  relatives aux deux compositions de la surface. Cependant à partir d'une concentration en amorceur de  $2 \cdot 10^{-3}M$  (**Figure III.69**), on distingue une double distribution centrée vers  $51^\circ$  et  $57,7^\circ$ . Il s'avère donc que lorsqu'on augmente la concentration en amorceur, la proportion relative de ces distributions évolue. Nous nous retrouvons dans le même cas que pour la famille précédente, et nous pouvons évaluer le taux de recouvrement des surfaces de ces fibres par le PMMA. Les résultats sont reportés dans le **Tableau III.7**. Le taux de recouvrement croît avec la concentration en amorceur pour atteindre une valeur limite de l'ordre de 62%. Ce taux est supérieur à celui calculé dans le cas de la famille précédente (51%).

Pour ces deux familles nous pouvons émettre l'hypothèse qu'à taux de greffage constant, la longueur moyenne des chaînes de PMMA greffées diminue lorsque la concentration en amorceur augmente.

Fibre	$\theta_a$	$\theta_r$	$H=\theta_a-\theta_r$
PA6,6	57	44,18	12,82
MMA6,69_1	73	51	22
MMA5,18_2	75	56	19
MMA5,07_4	65	57	8
MMA6,07_6	64	57	7

**Tableau III. 6** Valeurs des angles de contact pour la famille de fibres à 6%

Le **Tableau III.6** reporte les valeurs des hystérésis de mouillage pour cette famille de fibres. Nous observons que l'hystérésis diminue lorsque la concentration en amorceur augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que le taux de recouvrement du PA6,6 augmente avec la concentration en amorceur (en effet comme nous l'avons vu précédemment le PA6,6 présente des hétérogénéités de surface induisant un hystérésis important).

Nous remarquons que lorsque la concentration en amorceur augmente, la classe d'angle de contact relative au PA 6,6 non greffé diminue. Ceci prouve que les fibres deviennent plus couvertes en PMMA avec l'augmentation de la concentration en amorceur. En effet les chaînes de PMMA deviennent plus réparties à la surface de la fibre diminuant ainsi l'hystérésis de mouillage.

Nous présentons dans le **Tableau III.7**, les fractions de surface occupées par le PA6,6 et le PMMA pour cette famille de fibres.

Fibre	PA (0)	MMA6,69_1	MMA5,08_2	MMA5,18_4	MMA6,07_6
$\theta$	44,18°	51	56	57	57
Fraction de PA 6,6	1	0,685	0,433	0,381	0,381
Fraction de PMMA	0	0,315	0,567	0,619	0,619

**Tableau III. 7** Fractions de surfaces occupées par le polyamide et le PMMA pour la famille de fibres à TG≈6%

► Familles de fibre à TG% ≈ 13 et à TG % ≈ 30

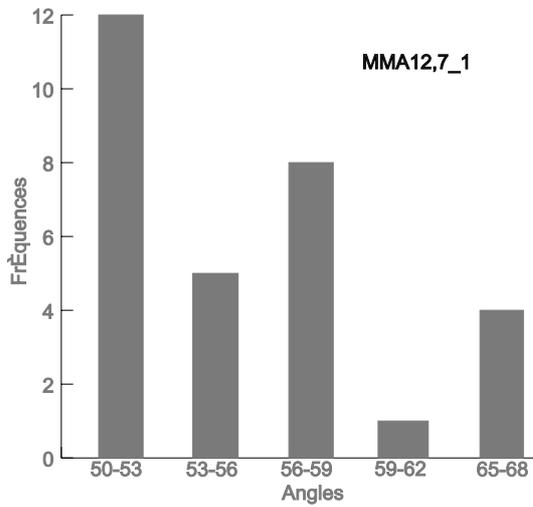


Figure III. 72 Histogramme de démouillage de la fibre MMA 12,7\_1

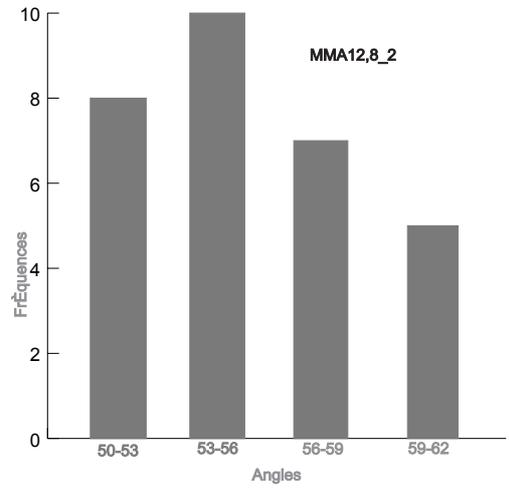


Figure III. 73 Histogramme de démouillage de la fibre MMA 12,8\_2

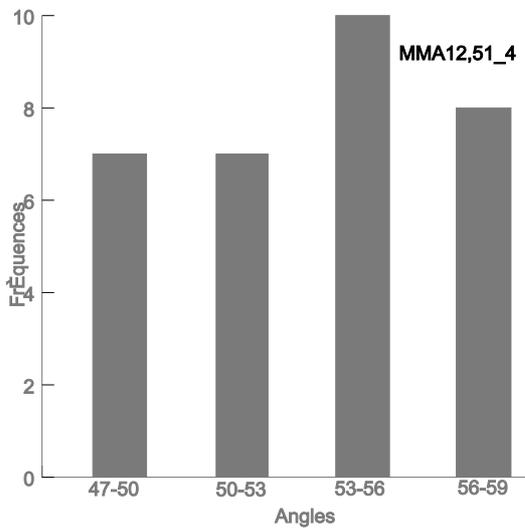


Figure III. 74 Histogramme de démouillage de la fibre MMA 12,51\_4

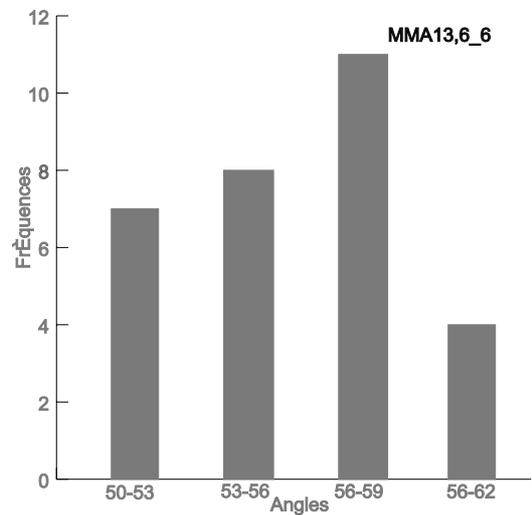
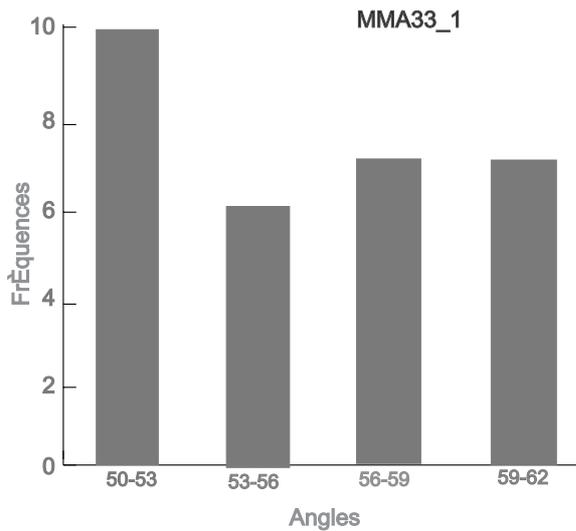
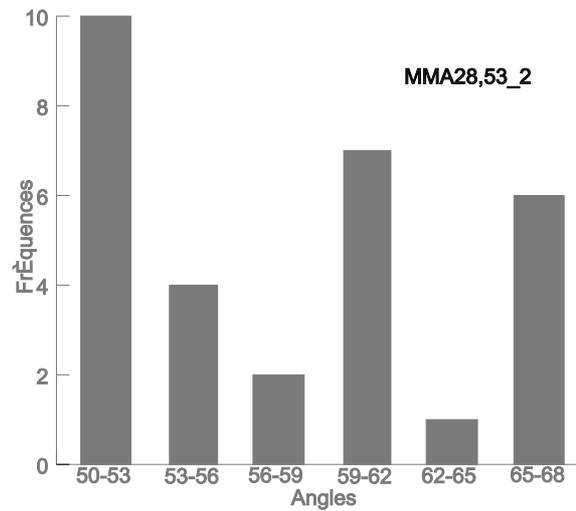


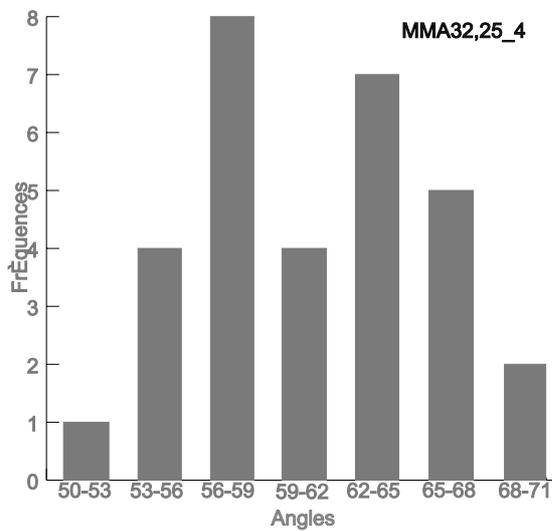
Figure III. 75 Histogramme de démouillage de la fibre MMA 13,6\_6



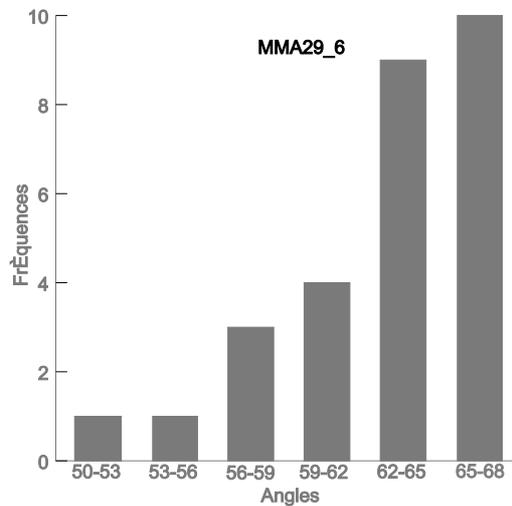
**Figure III.76** Histogramme de démouillage de la fibre MMA 33\_1



**Figure III. 77** Histogramme de démouillage de la fibre MMA 28,53\_2



**Figure III. 78** Histogramme de démouillage de la fibre MMA 32,35\_4



**Figure III. 79** Histogramme de démouillage de la fibre MMA 29\_6

Pour la famille de fibres à TG%  $\approx$  13 (**Figures III.72, III.73, III.74 et III.75**) nous pouvons observer des histogrammes présentant une double distribution caractéristique comme précédemment énoncée du PA6,6 et du PMMA. Le taux de recouvrement augmente avec la

concentration en amorceur pour atteindre une valeur limite de 67% environ. Par contre pour la famille de fibres à TG%  $\approx$  30 (**Figures III.76, III.77, III.78 et III.79**) les histogrammes présentent une seule distribution caractéristique du PMMA, en effet un taux de recouvrement de 100% est atteint pour une concentration en amorceur de  $6.10^{-3}M$ . Les valeurs des hystérésis de mouillage sont différentes. Pour la famille à TG%  $\approx$  13 (**Tableau III.8**) l'hystérésis diminue fortement par rapport à celui du PA6,6. Comme précédemment cette observation peut être liée au taux de recouvrement (**Tableau III.9**). Par contre pour la famille à TG  $\approx$  30% (**Tableau III.10 et III.11**) cette explication ne s'applique pas, en effet, pour un taux de recouvrement de 100% l'hystérésis est plus élevé que dans les cas précédents. La famille des fibres à TG%  $\approx$  30 présente une morphologie de surface différente de celle de l'ensemble des autres fibres (Cf étude AFM). De plus la rugosité de ces fibres est plus importante que celle des autres familles : Ra est de l'ordre de 23 nm. Cette valeur bien qu'inférieure à la valeur critique de 100 nm peut expliquer l'évolution de l'hystérésis.

Fibre	$\theta_a$	$\theta_r$	$H=\theta_a-\theta_r$
<b>PA6,6</b>	57	44,18	12,82
<b>MMA12,7_1</b>	62	57	5
<b>MMA12,8_2</b>	61	54	7
<b>MMA12,51_4</b>	64	55	9
<b>MMA13,6_6</b>	64	56	8

**Tableau III. 8** Valeurs des angles de contact pour la famille de fibres à 13%

Fibre	PA (0)	MMA12,7_1	MMA12,8_2	MMA12,51_4	MMA13,6_6
$\theta$	44,18°	57	54	55	56
Fraction du PA6,6	1	0,381	0,535	0,485	0,433
Fraction de PMMA	0	0,619	0,465	0,515	0,567

**Tableau III. 9** Fractions de surfaces occupées par le polyamide et le PMMA pour la famille de fibres à un TG %  $\approx$  13

Dans le **Tableau III.10**, nous dressons les variations des angles de contact au mouillage et au démouillage pour la famille de fibres greffées à un TG%  $\approx$  30.

Fibre	$\theta_a$	$\theta_r$	$H=\theta_a-\theta_r$
<b>PA6,6</b>	57	44,18	12,82
<b>MMA33_1</b>	77	59	18
<b>MMA28,53_2</b>	79	62	27
<b>MMA32,35_4</b>	81	63	18
<b>MMA29_6</b>	86	64	22

**Tableau III. 10** Variation des angles de contact au mouillage et au démouillage de la famille de fibres à un TG%  $\approx$  30

Fibre	PA (0)	MMA33_1	MMA28,53_2	MMA32,35_4	MMA29_6
$\theta$	44,18°	59	62	63	64
Fraction du PA	1	0,275	0,111	0,055	0
Fraction du MMA	0	0,725	0,889	0,945	1

**Tableau III. 11** Fractions de surfaces occupées par le polyamide et le MMA pour la famille de fibres à un TG % $\approx$  30

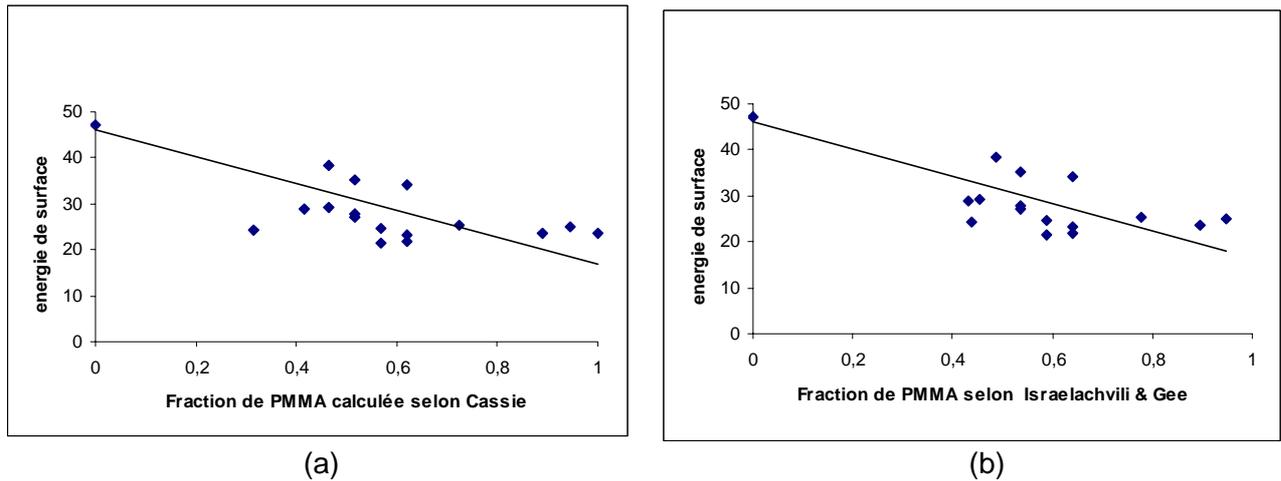
### III-5 Discussions

A partir des résultats obtenus, nous pouvons dégager une corrélation entre l'énergie de surface et les taux de recouvrement de surfaces des fibres greffées. Les taux de recouvrement ont été calculés en utilisant la relation de **Cassie-Baxter** [5] (III.3) pour des surfaces chimiquement hétérogènes. Cette relation a été revue récemment par **Israelachvili et Gee** [6] pour l'appliquer à des surfaces qui contiennent des hétérogénéités à l'échelle atomique et ils ont proposé la relation suivante :

$$(1+\cos\theta)^2=f_1(1+\cos\theta_1)^2+f_2(1+\cos\theta_2)^2 \quad \text{(III. 4)}$$

Avec  $f_1$  et  $f_2$  sont les fractions de surface occupées par les éléments 1 et 2 et  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont leurs angles de contact respectifs.

Les **Figure III.80 (a)** et **III. (b)** présentent les résultats obtenus .

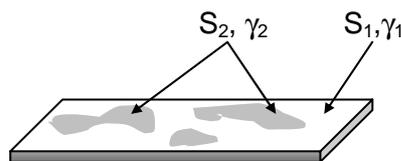


**Figure III. 80** Evolution de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 en fonction de la fraction de PMMA (liquide test : le glycérol par rapport à  $\theta_r$  : (a) : méthode de Cassie, (b) : méthode d'Israelachvili et Gee)

Nous observons une tendance linéaire entre l'énergie de surface et le taux de recouvrement mais avec une dispersion importante des résultats.

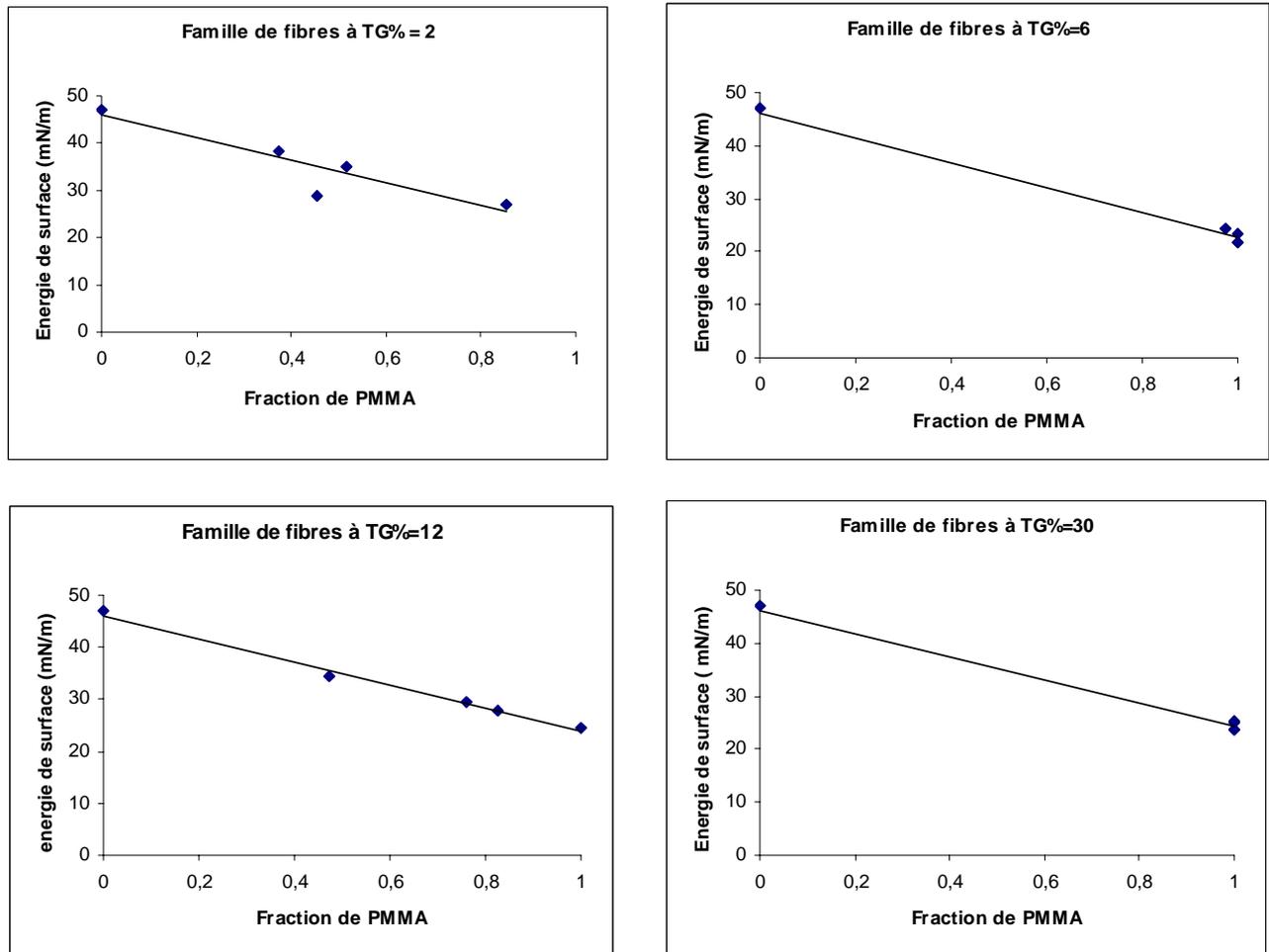
Nous pouvons généraliser cette observation et émettre l'hypothèse que l'énergie de surface peut être exprimée par une relation qui relie les fractions surfaciques des éléments 1 et 2 avec leurs énergies de surface respectives (III.5) par une loi simple de mélange (Figure III.81).

$$\gamma_s = f_1 \gamma_{s1} + f_2 \gamma_{s2} \quad (\text{III. 5})$$



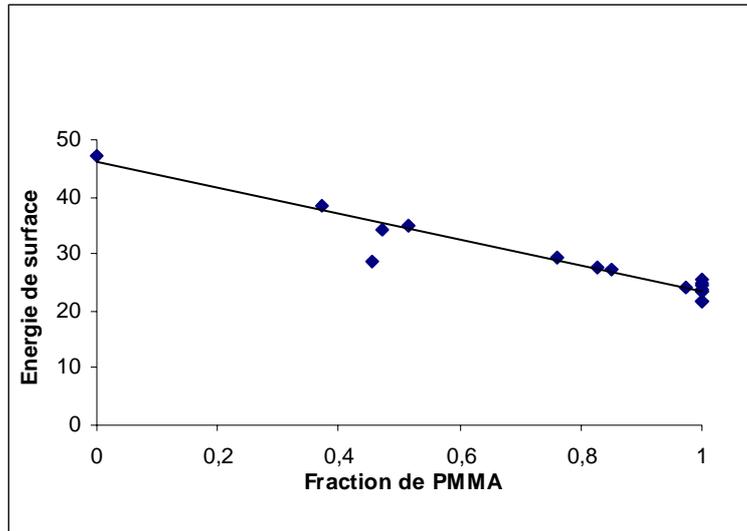
**Figure III. 81** Schématisation d'un solide présentant une surface hétérogène chimiquement.

De ce fait à partir des courbes de la Figure III.56 nous pouvons calculer pour chaque famille, en utilisant la relation (III.5) les fractions surfaciques de PMMA et de PA6,6 et représenter ainsi l'évolution de l'énergie de surface en fonction de la fraction surfacique de PMMA (Figure III.82)



**Figure III. 82** Evolution de l'énergie de surface en fonction de la fraction surfacique de PMMA

Pour l'ensemble des familles de fibres nous observons une relation linéaire entre l'énergie de surface et le taux de recouvrement. La **Figure III.83** présente l'ensemble des résultats sur un même graphique et nous observons que ces résultats se regroupent sur une même fonction correspondante à une loi classique de mélange.



**Figure III. 83** Evolution de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MMA selon la relation (III.5)

En conclusion, nous pouvons affirmer que l'énergie de surface des fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA est sensiblement une fonction linéaire du taux de recouvrement de la fibre. Ce dernier est fonction du taux de greffage et de la concentration en amorceur.

### III-6 Conclusion

Nous avons caractérisé les différentes familles de fibres greffées avec le MMA, Deux paramètres ont été étudiés : le taux de greffage et la concentration en amorceur.

L'analyse topographique a montré que les images AFM d'une famille de fibre présentent différentes morphologies selon la concentration en amorceur. Il a été montré que la rugosité moyenne des fibres augmente avec la concentration en amorceur. En effet augmenter la concentration en amorceur devrait conduire à une concentration de sites actifs sur la fibre plus importante donc en terme de concentration surfacique augmenter de manière importante cette concentration.

Ce résultat a été corroboré par la technique de mouillage, nous avons analysé d'une part la variation de l'énergie de surface des fibres en fonction du taux de greffage et de la concentration en amorceur. D'autre part nous avons étudié l'hétérogénéité chimique des différentes familles de fibres greffées avec le MMA. Il s'est avéré que l'hystérésis de mouillage diminue avec l'augmentation de la concentration en amorceur, ceci prouve que les fibres deviennent ainsi plus homogènes chimiquement. Nous avons également montré que l'évolution de l'énergie de surface en fonction du taux de recouvrement pouvait être représentée par une fonction linéaire. Il nous semble que les propriétés surfaciques des fibres greffées peuvent être

interprétées par la notion de taux de recouvrement, ce dernier étant fonctions des paramètres expérimentaux de synthèse ( taux de greffage, concentration en amorceur, température, milieu solvant.....).

**III-7 Références bibliographiques**

---

- [1] **S. Abdelmoula**  
"Greffage chimique du polyamide6,6 par des monomères acryliques – caractérisation morphologique et physico - chimique" Thèse de Doctorat de l'université de Lille I (Janvier 1999).
- [2] **B-M. Nemeswaree**  
"Tribologie des fibres de verre et de polypropylène étudiée par la microscopie à force atomique / force latérale et/ou par la microbalance électronique de CAHN "Thèse de doctorat – Université de Lille I (Janvier 1999).
- [3] **V.Wolf, A. Perwuelz, A. El Achari, C. Cazé, E. Carlier**  
"Determination of Surface Heterogeneity by Contact Angle measurements on glassfibres coated with different sizing" *J. Mat. Sci*, **34**, 3821-3829 (1999).
- [4] **R.E. Jonhson Jr and R.H. Dettre,**  
" Contact Angle Hystérsis. I. Study of an idealized Rough Surface Contact Angle, Wettability and adhesion" *adv. Chem. Ser., Ed. Am. Chem. Soc.*, **43**, 136-144 (1964).
- [5] **A. B. D. Cassie,** *Dis. Faraday Soc.*, **3**, 11-16 (1948).
- [6] **J.N . Israelachvili and M. L. Gee**  
*Langmuir*, **5**, 288 (1989).

## Chapitre IV

# Caractérisation morphologique et thermodynamique des fibres de PA 6,6 greffées avec le MAA

<b>IV-1 Introduction</b>	<b>126</b>
<b>IV-2 Familles de fibres greffées avec le MAA</b>	<b>126</b>
IV-2.1 Analyses AFM- LFM	130
IV-2.2 Mesure de la rugosité	140
IV-2.3 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MAA en fonction du taux de greffage (pour une même concentration en amorceur)	141
IV-2.4 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MAA en fonction de la concentration en amorceur	143
IV-2.5 Etude de l'hétérogénéité de surface des fibres de PA6,6 greffées par le MAA	144
<b>IV-3 Discussions</b>	<b>159</b>
<b>IV-4 Mise en évidence de la structure ramifiée du PMAA greffé à la surface de la fibre de PA 6,6 en fonction de la concentration en amorceur</b>	<b>162</b>
<b>IV-5 Conclusion</b>	<b>165</b>
<b>IV-4 Références bibliographiques</b>	<b>167</b>

### IV-1 Introduction

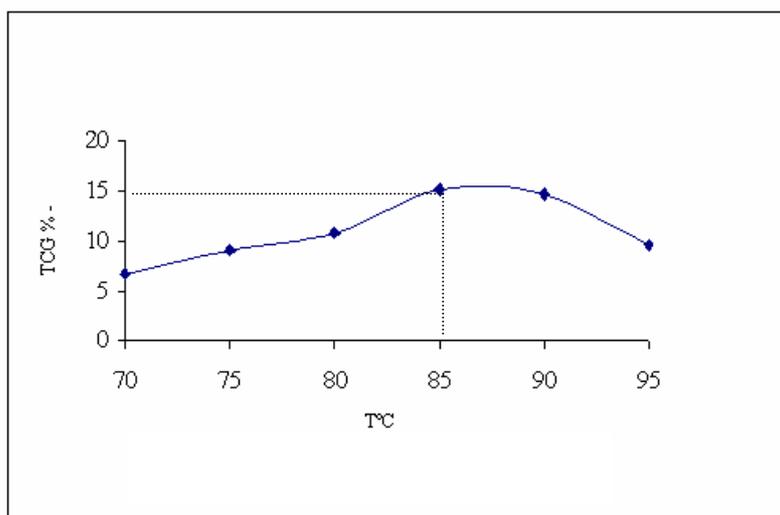
Dans cette partie, on se propose de caractériser les familles de fibres de Polyamide 66 greffées par le MAA. Ces fibres comme celles greffées par le MMA sont synthétisées par greffage chimique radicalaire. Nous avons utilisé les deux techniques de caractérisation, à savoir la technique d'AFM/LFM et la technique de mouillage afin de voir dans le cas du greffage du PMAA, son mode de dépôt à la surface des fibres de PA6,6 en fonction de la concentration en amorceur.

Nous commencerons comme précédemment par présenter les familles de fibres synthétisés. Ensuite nous présenterons les résultats trouvés avec les techniques d' AFM et LFM, et nous terminerons ce chapitre par présenter les résultats relatifs à la caractérisation thermodynamique.

### IV-2 Familles de fibres greffées avec le MAA

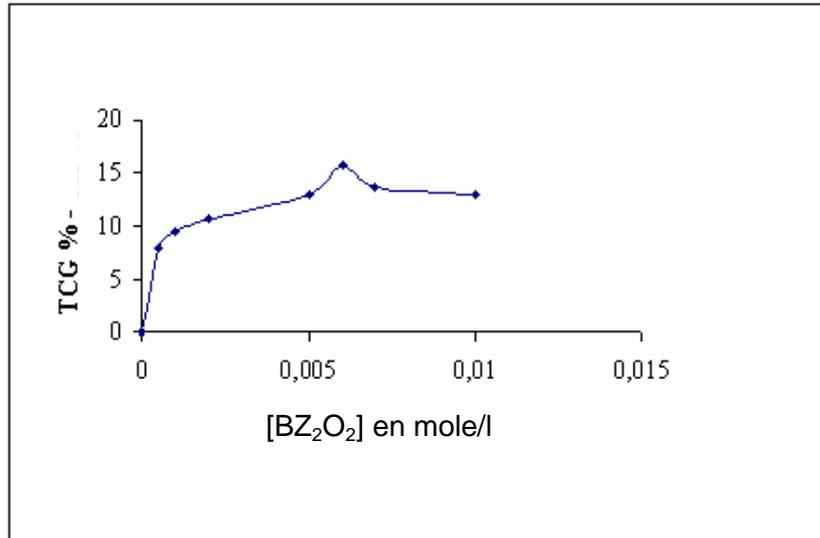
Avant de présenter les familles de fibres de PA6,6 greffées par le MAA, faisons un petit rappel des résultats trouvés dans une étude antérieure afin d'optimiser la réaction de greffage [1].

➤La température optimale pour un meilleur rendement de greffage est 85°C,



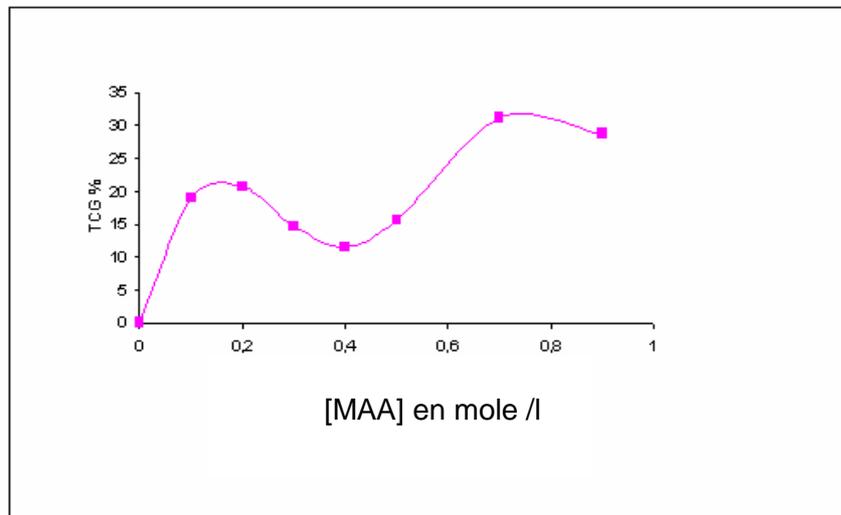
**Figure IV. 1** Variation du rendement de greffage en fonction de la température du milieu réactionnel; [MAA]=0,5M, eau/benzène : 90/10; [Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 0,006M ; temps 150min [1]

➤ une concentration optimale en  $BZ_2O_2$  (amorçeur) égale à  $6.10^{-3}M$  dans un mélange (90 / 10) eau / benzène permet d'avoir un meilleur rendement de greffage.



**Figure IV. 2** Variation du rendement de greffage en fonction de la concentration en amorceur : [MAA]=0,5M, eau/benzène : 90/10 ; température :85°C ; temps : 150 minutes [1].

➤ Il ne faut pas dépasser une concentration de 0,5 M en monomère. Une concentration supérieure en acide méthacrylique provoque la dégradation de la fibre



**Figure IV.3** Variation du rendement de greffage en fonction de la concentration en monomère : [BZ<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 0,006M, eau/benzène : 90/10 ; température :85°C ; temps : 150 minutes [1].

La synthèse des fibres de PA6,6 greffées par le MAA a été effectuée en faisant varier la concentration de  $BZ_2O_2$  et la durée de la réaction en gardant les autres conditions expérimentales constantes comme suit :

- $R_{db} = 1/100$  (1g de matière (PA6-6) dans 100 ml de solvant)
- $[BZ_2O_2] = 10^{-3}M, 2.10^{-3}M, 4.10^{-3}M$  et  $6.10^{-3}M$ .
- $[MAA] = 0,4M$ .
- Température du milieu réactionnel =  $85^{\circ}C$ .
- Milieu solvant : 90 /10 (v/v) eau/ benzène

Nous avons synthétisé des familles de fibres qui ont des taux de greffage de même ordre de grandeur avec les quatre valeurs des concentrations en amorceurs citées ci-dessus.

Afin de distinguer les différentes familles de fibres greffées par le MAA nous avons adopté la même appellation que celle utilisée pour les familles de fibres greffées avec le MMA (**Tableau IV.1**)

Famille	Code	Signification
<b>Polyamide 6,6</b>	<i>PA 6,6</i>	Fibre de PA 6,6 désensimée et non greffée
	<b>MAA 3,69_1</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 3,69 avec [A]= $10^{-3}$ M.
	<b>MAA 3,17_2</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 3,17 avec [A]= $2.10^{-3}$ M
<b>Taux de greffage <math>\approx 3\%</math></b>	<b>MAA 3,39_4</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 3,39 avec [A]= $4.10^{-3}$ M
	<b>MAA 3,03_6</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 3,03 avec [A]= $6.10^{-3}$ M
	<b>MAA 6,02_1</b>	Fibre de PA6,6 greffée à un TG% = 6,02 avec [A]= $10^{-3}$ M
	<b>MAA 6,18_2</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 6,18 avec [A]= $2.10^{-3}$ M
<b>Taux de greffage <math>\approx 6\%</math></b>	<b>MAA 6,83_4</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 6,83 avec [A]= $4.10^{-3}$ M
	<b>MAA 6,53_6</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 6,53 avec [A]= $6.10^{-3}$ M
	<b>MAA 9,08_1</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 9,08 avec [A]= $10^{-3}$ M
<b>Taux de greffage <math>\approx 10\%</math></b>	<b>MAA10, 27_4</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 10,27 avec [A]= $4.10^{-3}$ M
	<b>MAA 9,22_6</b>	Fibre de Polyamide greffée à TG% = 9,22 avec [A]= $6.10^{-3}$ M
	<b>MAA 24,34_1</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 24,34 avec [A]= $10^{-3}$ M
<b>Taux de greffage <math>\approx 25\%</math></b>	<b>MAA 23,68_2</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 23,68 avec [A]= $2.10^{-3}$ M
	<b>MAA 25,66_4</b>	Fibre de PA6,6 greffée à un TG% = 25,66 avec [A]= $4.10^{-3}$ M
	<b>MAA 24,08_6</b>	Fibre de PA6,6 greffée à TG% = 24,08 avec [A]= $6.10^{-3}$ M

**Tableau III. 1** Codification des échantillons de PA 6,6 greffés avec le MAA

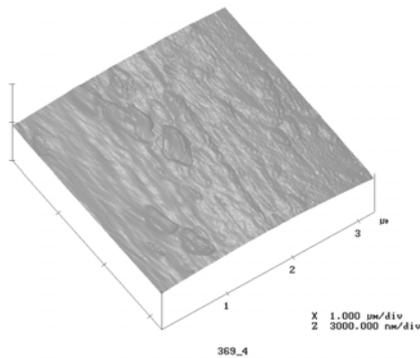
## IV-2.1 Analyses AFM- LFM

Comme dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé trois familles de fibres à savoir une à faible taux de greffage ( $TG \% \approx 3$ ), une autre à taux de greffage moyen ( $TG \% \approx 10$ ) et une troisième à taux de greffage relativement élevé ( $TG \% \approx 25$ ).

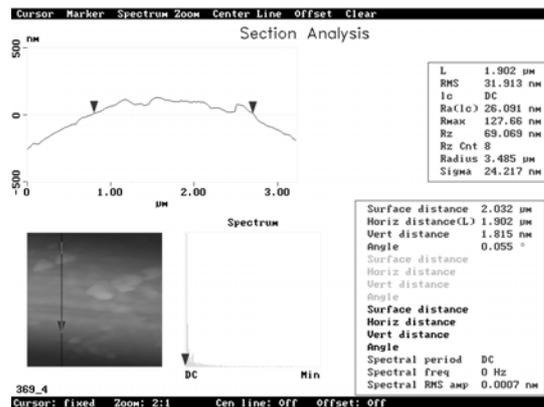
### IV- 2.1.2 Famille de fibres greffées à $TG \% \approx 3$ .

Nous avons caractérisé quatre fibres: MAA 3,69\_1, MAA 3,17\_2, MAA 3,39\_4 et MAA 3,03\_6, synthétisées avec des concentrations en amorces de 0,001M, 0,002M, 0,004M et 0,006M.

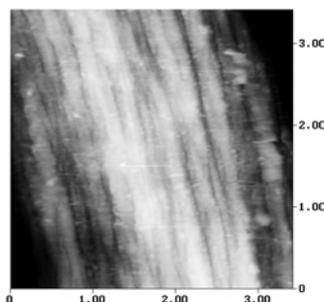
#### ① Fibre MAA 3,69\_1



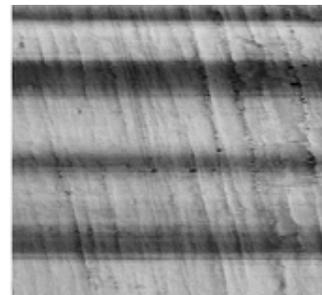
**Figure IV. 4** Image AFM de la fibre MAA 3,69\_1 en mode tapping



**Figure IV. 5** Section transversale de la fibre MAA 3,69\_1



**Figure IV. 6** Image AFM de la fibre MAA 3,69\_1 en mode contact

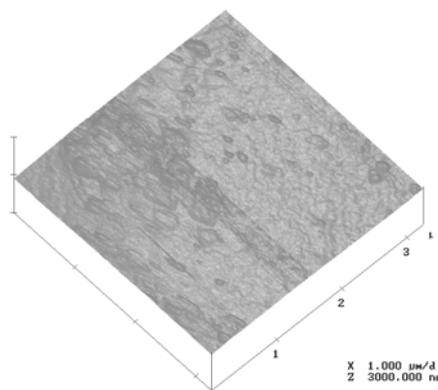


**Figure IV. 7** Image LFM de la fibre MAA 3,69\_1

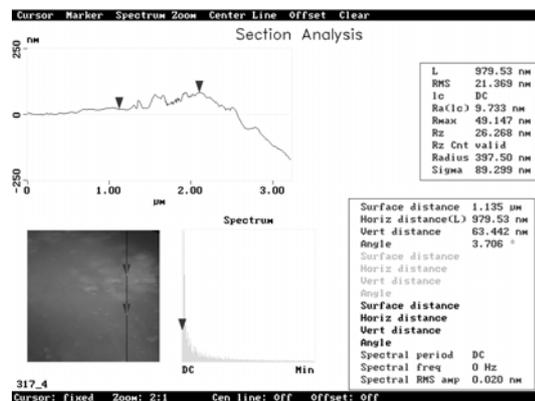
Nous remarquons que la surface de cette fibre présente des petits îlots (**Figure IV.4 et IV.6**) qui ne sont pas répartis sur la totalité de la surface et qui sont attribuables à la présence du PMAA.

Ces îlots sont en faible proportion à la surface de la fibre de PA6,6. L'image LFM (**Figure IV.7**) présentée en niveau de gris est directement liée à la composition chimique de la surface. Nous notons la présence de quelques zones claires à coefficient de friction élevé due à la faible présence de PMAA.

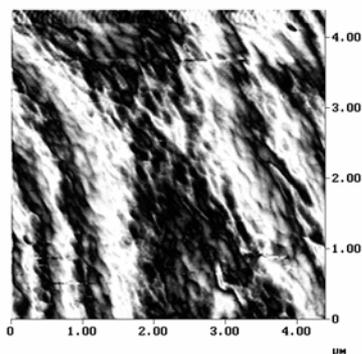
**@ Fibre MAA 3,17\_2**



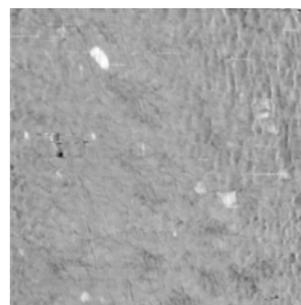
**Figure IV. 8** Image AFM de la fibre MAA 3,17\_2 en mode tapping.



**Figure IV. 9** Section transversale de la fibre MAA 3,17\_2



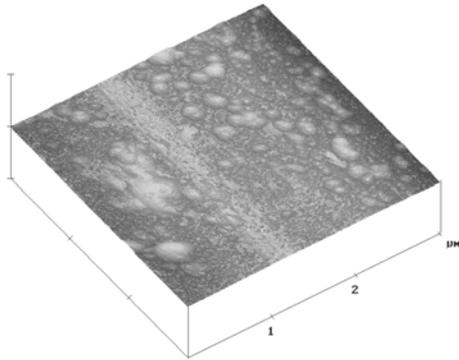
**Figure IV. 10** Image AFM de la fibre MAA 3,17\_2 en mode contact



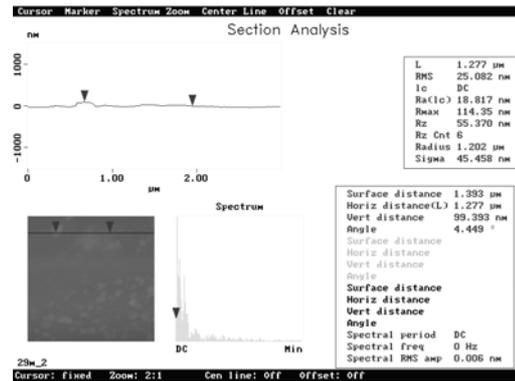
**Figure IV. 11** Image LFM de la fibre MAA 3,17\_2

L'image topographique en mode contact (**Figure IV.10**) est semblable à celle obtenue en mode tapping (**Figure IV.8**). L'image LFM (**Figure IV.11**) met en évidence la présence des zones à coefficient de friction élevé (zones claires), attribuables à la présence de PMAA à la surface de la fibre de PA6,6.

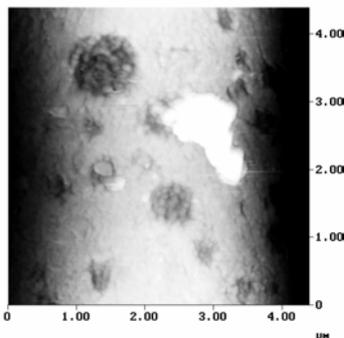
### ③ **Fibre MAA 3,39\_4**



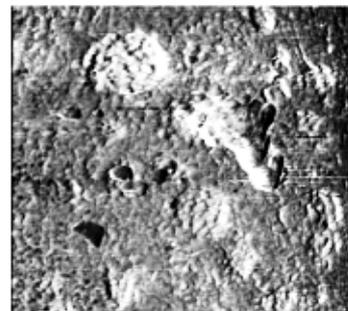
**Figure IV. 12** Fibre MAA3, 39\_4 en mode tapping.



**Figure IV. 13** Section transversale de la fibre MAA 3,39\_4

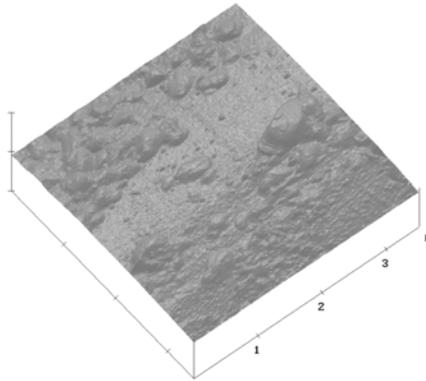


**Figure IV. 14** Image AFM de la fibre MAA 3,39\_4 en mode contact.

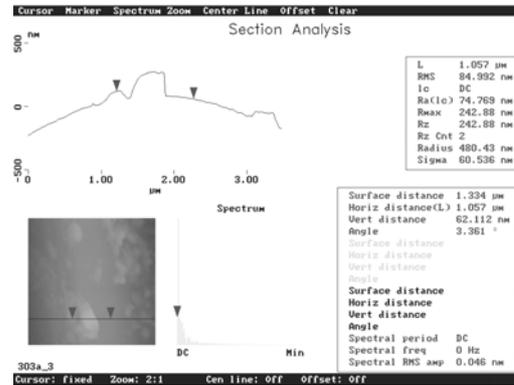


**Figure IV. 15** Image LFM de la fibre MAA 3,39\_4

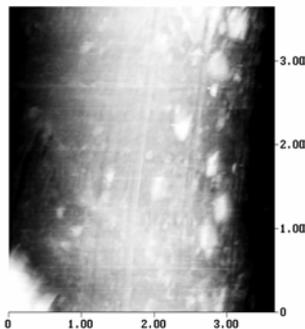
D'après les images AFM contact et tapping (**Figure IV.12**, **IV.13** et **IV.14**) nous notons, des surfaces plus couvertes de bosses comparées aux fibres précédentes. L'image LFM (**Figure IV.15**) quant à elle contient des zones claires plus prononcées, ce qui prouve un dépôt plus important de PMAA à la surface de cette fibre.

**@ Fibre MAA 3,03\_6**

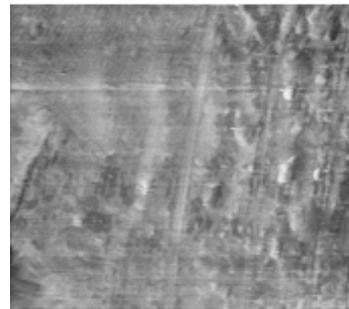
**Figure IV. 16** Image AFM de la fibre MAA 3,03\_6 en mode tapping



**Figure IV. 17** Section transversale de la fibre MAA 3,03\_6



**Figure IV. 18** Image AFM de la fibre MAA 3,03\_6 en mode contact



**Figure IV. 19** Image LFM de la fibre MAA 3,03\_6

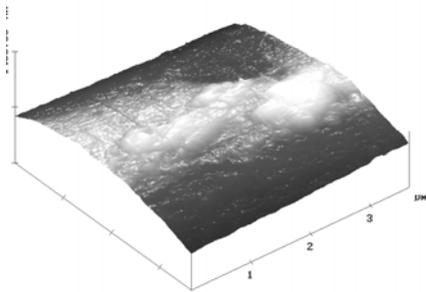
L'image AFM en mode tapping (**Figure IV.16 et IV.17**) laisse apparaître des bosses dont leurs dimensions sont plus importantes que pour les fibres précédentes. Les images en mode contact et LFM (**Figure IV.18 et IV.19**), montrent également l'existence de ces bosses ainsi que la présence des lignes longitudinales à la surface de cette fibre. L'augmentation de la concentration en amorceur (et à taux de greffage de même ordre de grandeur) a favorisé l'augmentation de proportion de surface couverte à la surface de la fibre de PA6,6. Ce

résultat est semblable à celui trouvé dans le cas de la famille de fibres de PA6,6 greffées avec le MMA à un TG%  $\approx$  2.

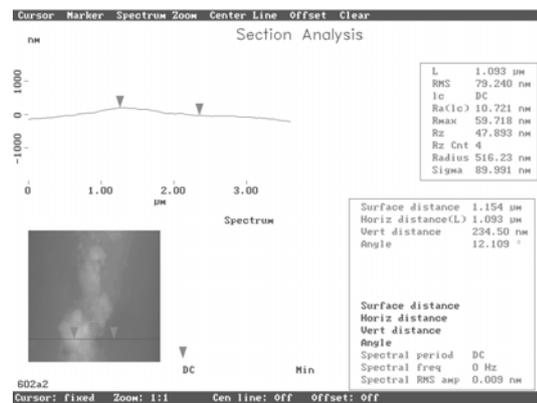
**IV- 2.1.2.2 Famille de fibres greffées à TG%  $\approx$  6**

Nous présentons en premier lieu les images AFM / LFM obtenues pour cette famille de fibres.

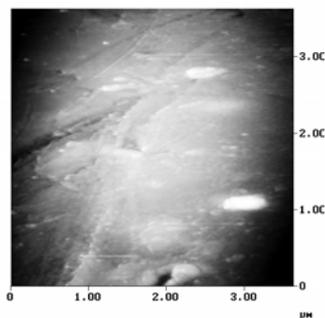
**① Fibre MAA6, 02\_1**



**Figure IV. 20** Image AFM de la fibre MAA 6,02\_1 en mode tapping



**Figure IV. 21** Section transversale de la fibre MAA 6,02\_1

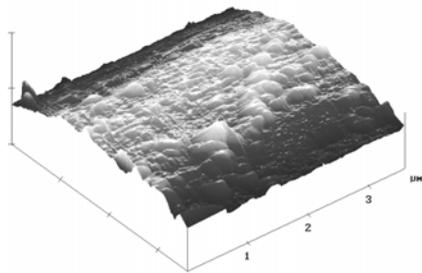


**Figure IV. 22** Image AFM de la fibre MAA 6,02\_1 en mode contact.

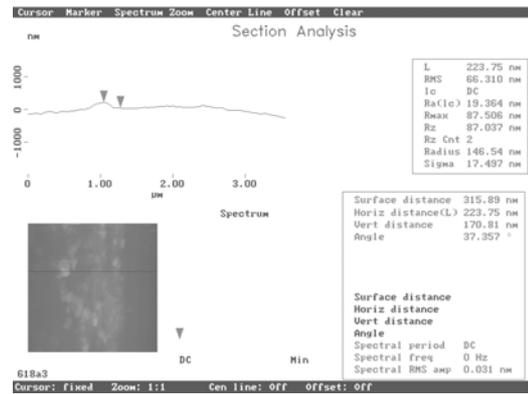


**Figure IV. 23** Image LFM de la fibre MAA 6,02\_1.

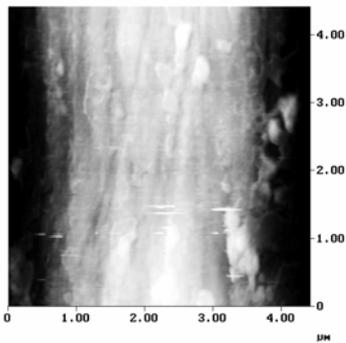
**@ Fibre MAA6, 18\_2**



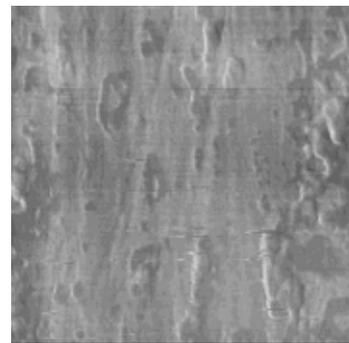
**Figure IV. 24** Image AFM de la fibre MAA 6,18\_2 en mode tapping



**Figure IV. 25** Section transversale de la fibre MAA 6,18\_2

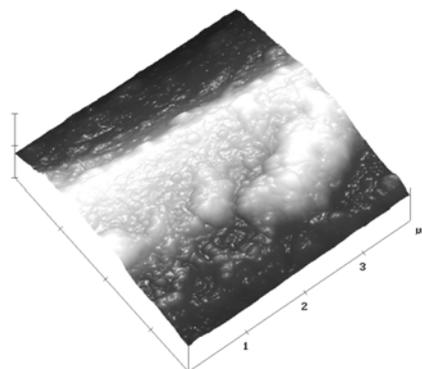


**Figure IV. 26** Image AFM de la fibre MAA 6,18\_2 en mode contact

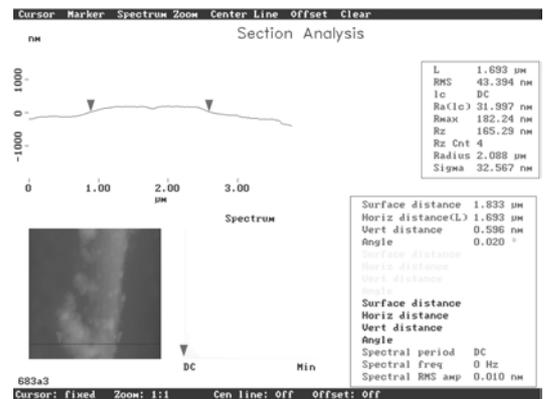


**Figure IV. 27** Image LFM de la fibre MAA 6,18\_2

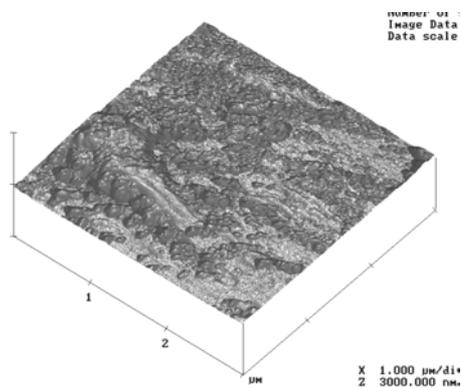
**@ FibreMAA6, 83\_4**



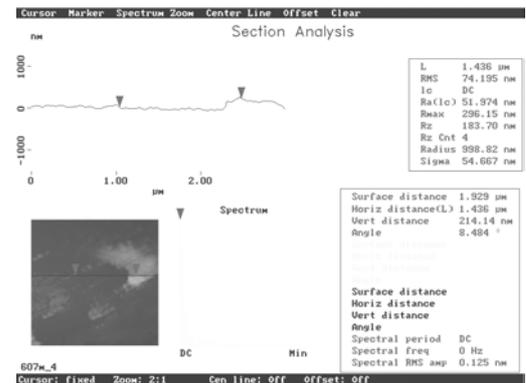
**Figure IV. 28** Image AFM de la fibre MAA 6,83\_4 en mode tapping



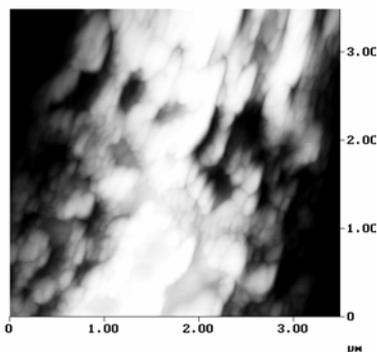
**Figure IV. 29** Section transversale de la fibre MAA 6,83\_4

**@ Fibre MAA6, 53 6**

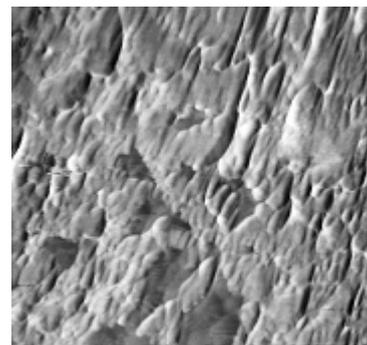
**Figure IV. 30** Image AFM de la fibre MAA 6,53\_6 en mode tapping



**Figure IV. 31** Section transversale de la fibre MAA 6,53\_6



**Figure IV. 32** Image AFM de la fibre MAA 6,53\_6 en mode contact



**Figure IV. 33** Image LFM de la fibre MAA 6,53\_6

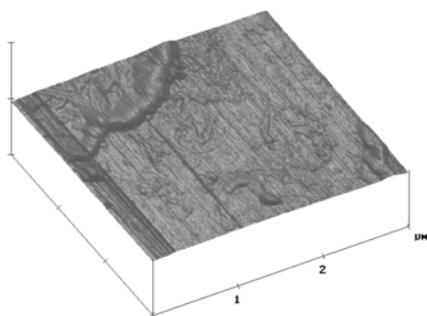
Nous remarquons que la densité surfacique de PMAA, croît en fonction de la concentration en amorceur. Ces résultats sont notés tant dans les images AFM, tapping, contact et LFM (**Figures IV.20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32 et 33**). Suite à l'augmentation de la concentration en amorceur il se produit un accroissement de la présence du PMAA. C'est un résultat semblable à celui trouvé dans le cas de la famille de fibres de PA6,6 greffées avec le MMA à TG%  $\approx$  6.

Ceci prouve qu'indépendamment du type de monomère greffé, à taux de greffage relativement faible, l'organisation ainsi que la densité des chaînes greffées dépendent de la concentration en amorceur du milieu réactionnel. Voyons dans ce qui suit ce qui se produit dans le cas d'un taux de greffage relativement élevé.

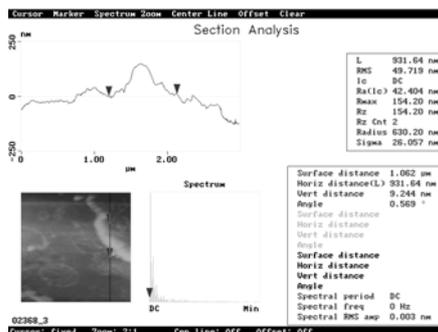
### IV- 2.1.2.5 Famille de fibres greffées à un TG% $\approx$ 25

De même que pour la série de fibres précédente, nous allons présenter les images obtenues pour l'ensemble de cette famille.

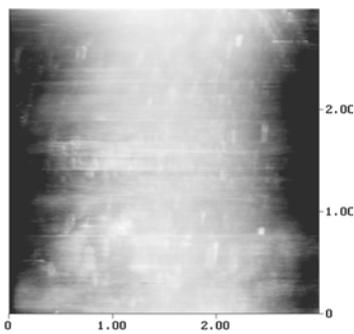
#### @ Fibre MAA 24,34\_1



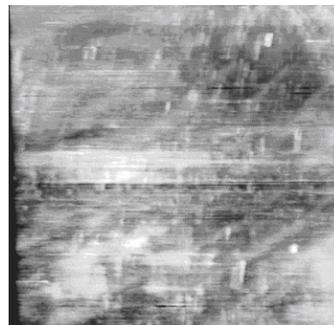
**Figure IV. 34** Image AFM de la fibre MAA 24,34\_1 en mode tapping.



**Figure IV. 35** Section transversale de la fibre MAA 24,34\_1

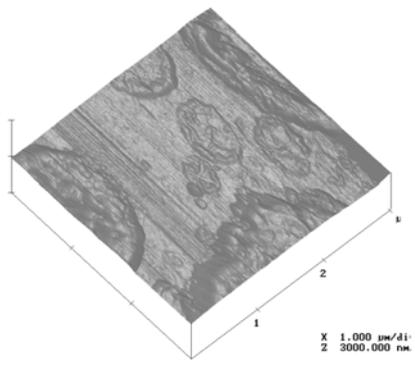


**Figure IV. 36** Image AFM de la fibre MAA 24,34\_1 en mode contact



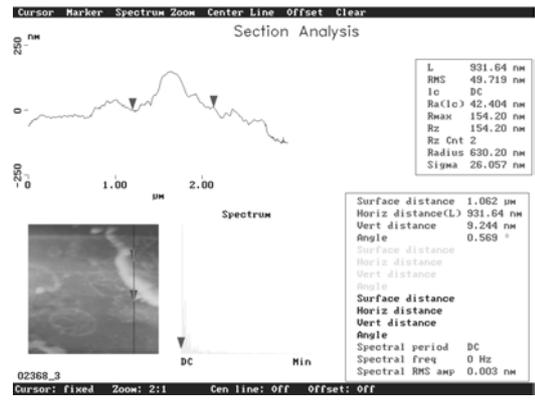
**Figure IV. 37** Image LFM de la fibre MAA 24,34\_1

**@ Fibre MAA 23, 68 2**



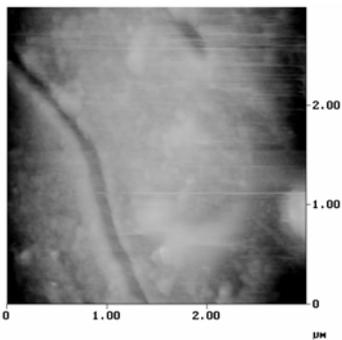
**Figure IV. 38** Image AFM de la fibre

MAA 23,68\_2



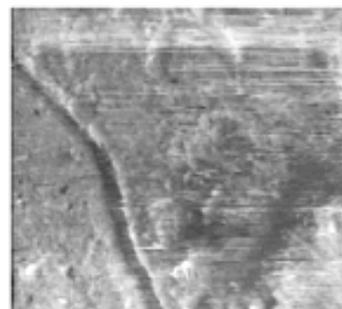
**Figure IV. 39** Section transversale de la

fibre MAA 23,68\_2



**Figure IV. 40** Image AFM de la fibre

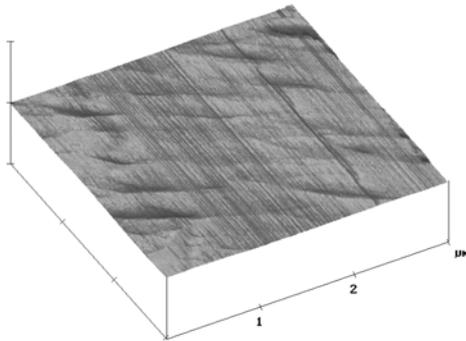
MAA 23,68\_2 en mode contact



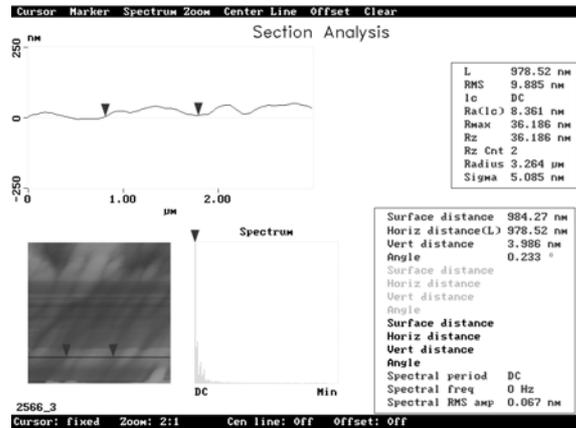
**Figure IV. 41** Image LFM de la fibre

MAA 23,68\_2

**@ Fibre MAA 25, 66 4**

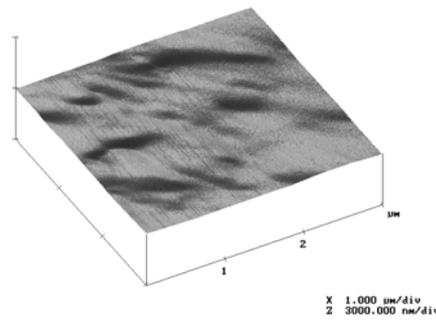


**Figure IV. 42** Image AFM de la fibre MAA 25,66\_4 en mode tapping



**Figure IV. 43** Section transversale de la fibre MAA 25,66\_4

**@ Fibre MAA24, 08 6**



**Figure IV. 44** Image AFM de la fibre MAA 24,08\_6

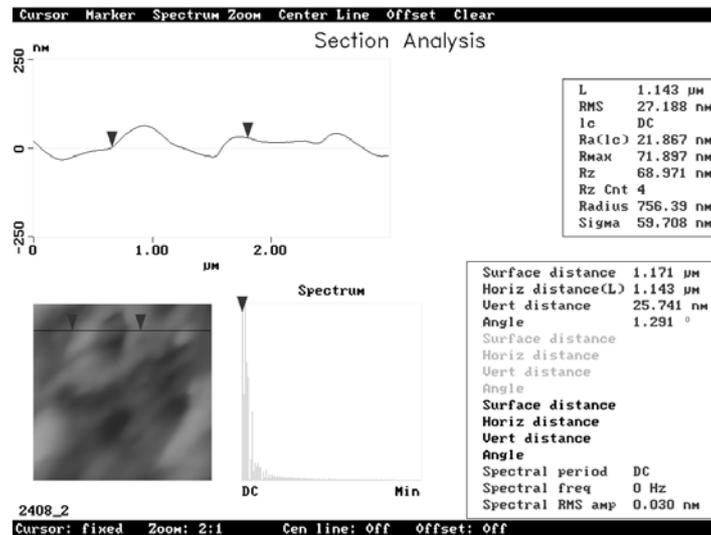


Figure IV. 45 Section transversale de la fibre MAA 24,08\_6

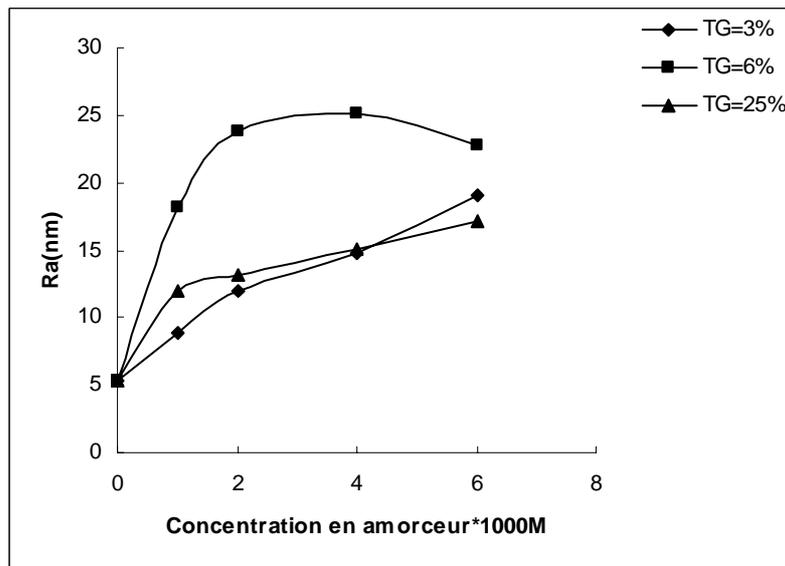
Pour cette famille de fibres à taux de greffage relativement élevé, nous remarquons que les images AFM indépendamment de leur mode d'obtention (**Figures IV.34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 44 et 45**), montrent une surface plus couverte de bosses attribuables à la présence du PMAA.

Ces observations ont été également notées dans le cas de la famille de fibres de PA6,6 greffées avec la MMA à TG%  $\approx$  30.

Il ressort alors qu'indépendamment de la nature du greffon, les proportions du polymère greffé dépendent étroitement de la concentration en amorceur.

#### IV-2.2 Mesure de la rugosité

Nous avons entrepris des mesures de rugosité moyenne Ra de la surface de ces familles de fibres. La **Figure IV.46** illustre la variation de la rugosité moyenne en fonction de la concentration en amorceur pour ces fibres.



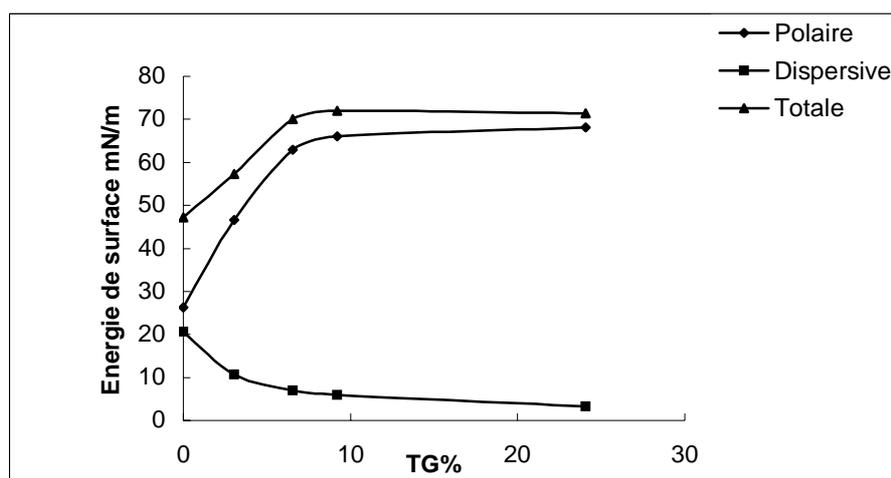
**Figure IV. 46** Rugosité moyenne des familles de fibres de PA 6,6 greffées avec le MAA.

Nous remarquons que la rugosité moyenne des fibres de PA6,6 greffées avec le MAA augmente avec l'augmentation de la concentration en amorceur. Toutefois pour la famille de fibres greffées à un TG%  $\approx 25$  les valeurs de la rugosité moyenne sont inférieures à celles des fibres greffées à un TG%  $\approx 6$ . Ce qui prouve que les surfaces de ces fibres greffées à TG%  $\approx 25$  sont plus lisses attribuables à un dépôt plus important de PMAA.

#### IV-2.3 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MAA en fonction du taux de greffage (pour une même concentration en amorceur)

Nous nous contentons d'illustrer par la **Figure IV.47**, les courbes de l'évolution des composantes dispersives, polaires et totales de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées par le MAA avec une concentration en amorceur de  $6 \cdot 10^{-3}$  M. Les fibres que nous avons caractérisées sont : PA66(0), MAA 3,03\_6, MAA 6,53\_6 MAA 9,22\_6 et la fibre MAA 24,08\_6.

L'analyse linéaire de la courbe  $\gamma_i(1+\cos\theta)/2(\gamma_i^d)^{1/2}$  en fonction de  $\left(\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}\right)^{1/2}$  nous permet de déterminer les  $\gamma_s$ ,  $\gamma_s^d$  et de  $\gamma_s^p$  en fonction du taux de greffage pour chaque fibre.



**Figure IV. 47** Variation de l'énergie de surface des fibres de PA6-6 en fonction du taux de greffage

Les valeurs des angles de contact mesurées pour chaque échantillons avec chaque liquide test sont dressées dans le **Tableau IV.1**. Ces valeurs sont des moyennes de cinq essais effectués sur chaque fibre.

Fibres					
liquides	PA6,6	MAA 3,03_6	MAA 6,53_6	MAA 9,22_6	MAA 24,08_6
Eau	64 ± 2	62 ± 3	57 ± 1	31 ± 2	25 ± 4
Glycerol	57 ± 2	58 ± 2	39 ± 2	36 ± 2	14 ± 2
TCP	24 ± 2	21 ± 2	17 ± 2	11 ± 6	14 ± 1
Bromonaphtalène	30 ± 1	23 ± 2	26 ± 1	29 ± 2	27 ± 2

**Tableau IV. 1.** Angles de contact en degré pour chaque liquide test utilisé sur les fibres de PA6,6 greffées avec du MAA [1].

D'après la **Figure IV.47** nous notons que l'augmentation de l'énergie de surface des fibres de Polyamide 6,6 est visible même à un faible taux de greffage. La composante dispersive a diminué à partir d'un taux de greffage de 3% et garde approximativement la même valeur pour tous les échantillons à partir d'un taux de greffage de l'ordre de 6%. Toutefois on assiste à une augmentation remarquable de la composante polaire et totale de l'énergie de surface qui atteint un palier à 71mN/m.

Autrement dit à une concentration en amorceur fixe, l'énergie de surface des fibres de Polyamide 6,6 greffées par le MAA augmente avec l'augmentation du taux de greffage. Les fibres deviennent ainsi plus hydrophiles grâce au greffage de l'acide méthacrylique (Tableau IV.1) .

#### IV-2.4 Variation de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MAA en fonction de la concentration en amorceur

Dans cette partie nous allons reporter pour chaque famille de fibres de PA6,6 greffées avec le MAA, l'évolution de l'énergie de surface des fibres en fonction de la concentration en amorceur (Figure IV.48)

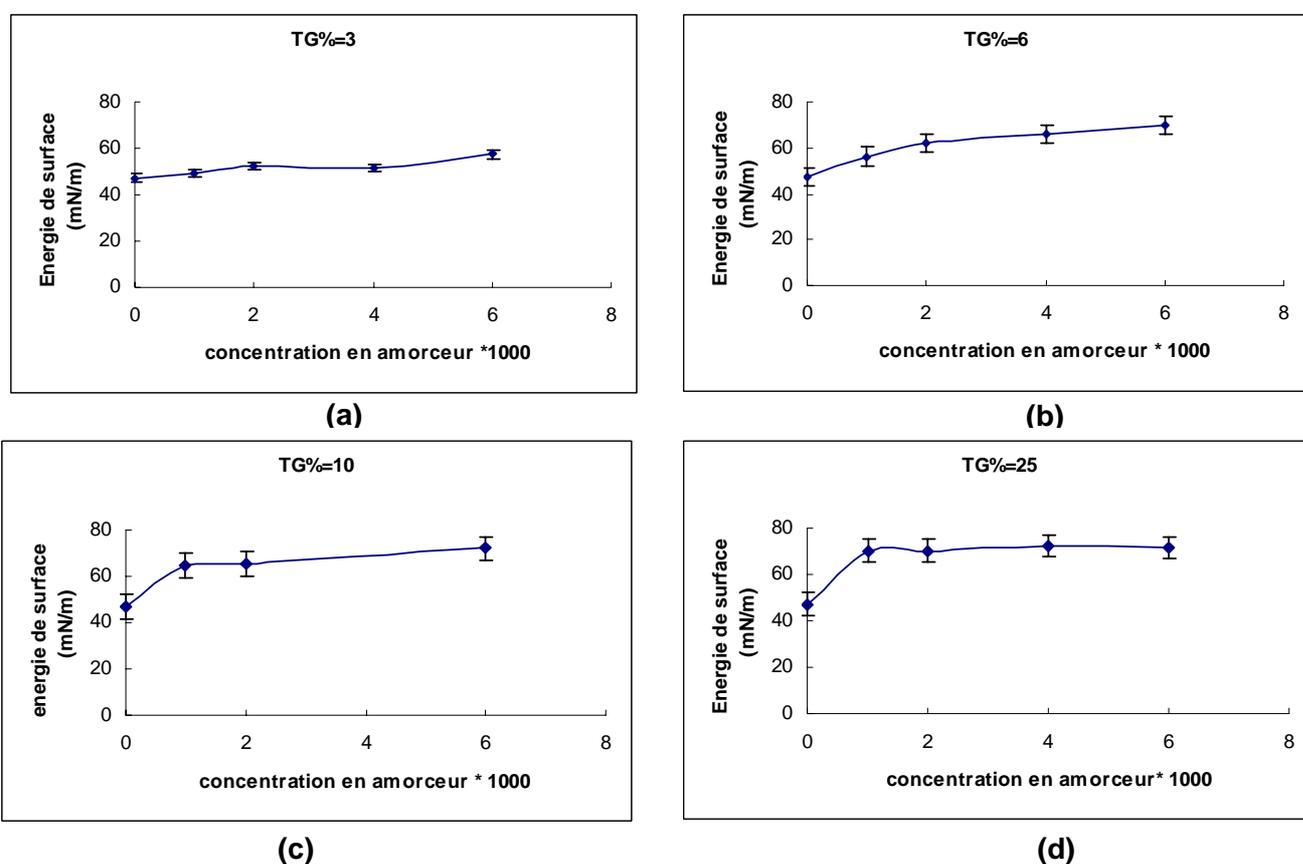


Figure IV. 48 Variation de l'énergie de surface des familles de fibres de Polyamide 6,6 greffées par le MAA.

On remarque que l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées par le MAA dépend clairement de la concentration en amorceur pour un taux de greffage fixe (Figure IV.48).

Il est clair que l'énergie de surface totale des familles de fibres greffées (**Figure IV.48 (a), (b), (c) et (d)**) commence à augmenter à partir d'une concentration en amorceur de  $10^{-3}$ M. A partir de cette faible concentration en amorceur et à des taux de greffage faibles, on est probablement en présence des chaînes courtes de greffon qui se développent à la surface de la fibre, augmentant ainsi l'énergie de surface de ces fibres. Pour des concentrations en amorceur supérieures à  $10^{-3}$ M, les surfaces des fibres sont totalement recouvertes par le PMAA.

#### IV-2.5 Etude de l'hétérogénéité de surface des fibres de PA6,6 greffées par le MAA

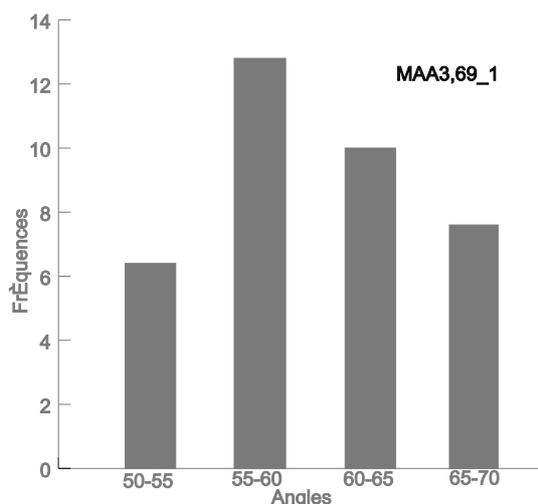
Nous allons procéder comme dans le cas des familles de fibres de PA6,6 greffées avec le MMA. On reporte pour chaque fibre les histogrammes des angles de contact au mouillage et au démouillage avec le glycérol.

L'hystérésis de mouillage est calculée à partir des valeurs moyennes d'angles de contact pour chaque fibre.

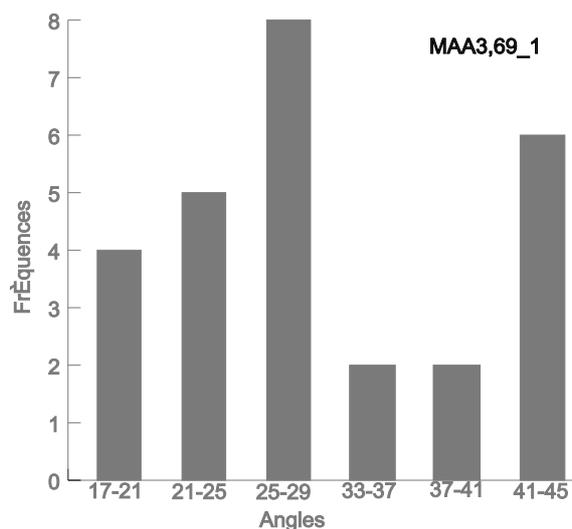
##### IV-.2.5.1 Famille de fibres à TG% $\approx$ 3

Les variations d'angles de contact au mouillage et au démouillage de la famille de fibres greffées à un TG%  $\approx$ 3 sont illustrées par les histogrammes suivants :

##### ① Fibre MAA 3,69\_1



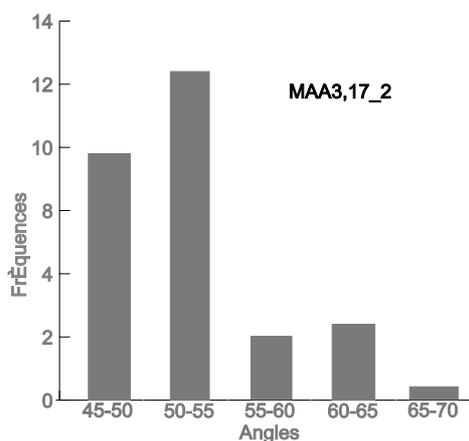
**Figure IV. 49** Histogramme de mouillage de la fibre MAA 3,69\_1.



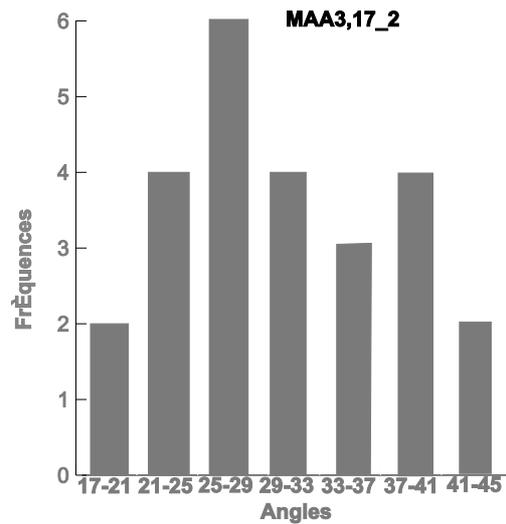
**Figure IV.50** Histogramme de démouillage de la fibre MAA 3,69\_1.

Nous remarquons qu'il y a une double distribution vers les angles  $27^\circ$  et  $43^\circ$  qui apparaît avec les angles de contact au démouillage (**Figure IV.50**). Ceci peut s'expliquer par l'existence des deux entités chimiques à la surface de cette fibre : du PA6,6 et du PMAA en faible proportion.

**@ Fibre MAA 3,17\_2**



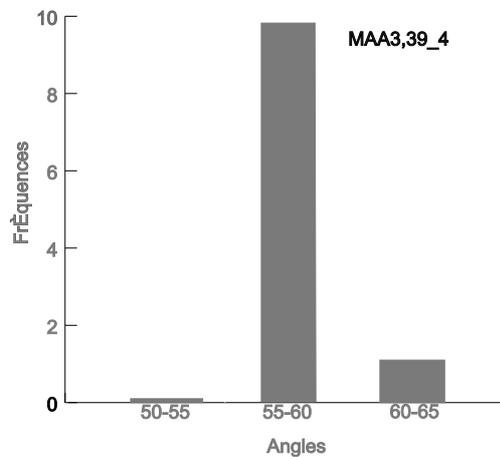
**Figure IV. 51** Histogramme de mouillage de la fibre MAA 3,17\_2



**Figure IV.52.** Histogramme de démouillage de la fibre MAA 3,17\_2

La double distribution d'angle de contact au démouillage (**Figure IV.52**) apparaît également dans le cas de la fibre MAA 3,17\_2.

**© Fibre MAA 3,39\_4**



**Figure IV. 53** Histogramme de mouillage de la fibre MAA 3,39\_4

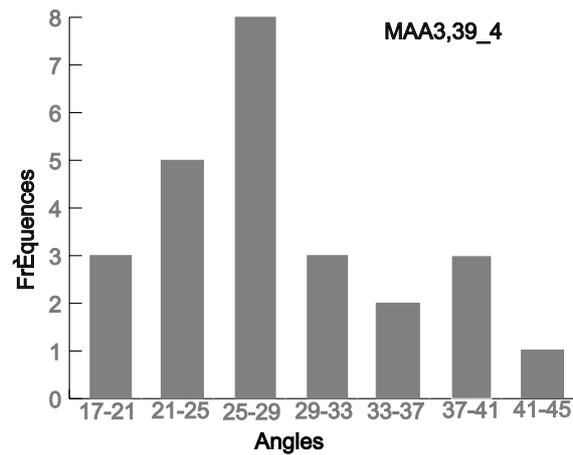


Figure IV.54 Histogramme de démoillage de la fibre MMA3,39\_4

④ Fibre MAA 3,03\_6

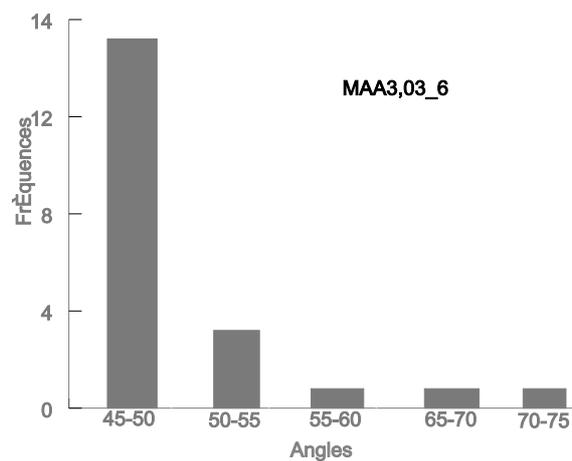


Figure IV. 55 Histogramme de mouillage de la fibre MAA 3,03\_6

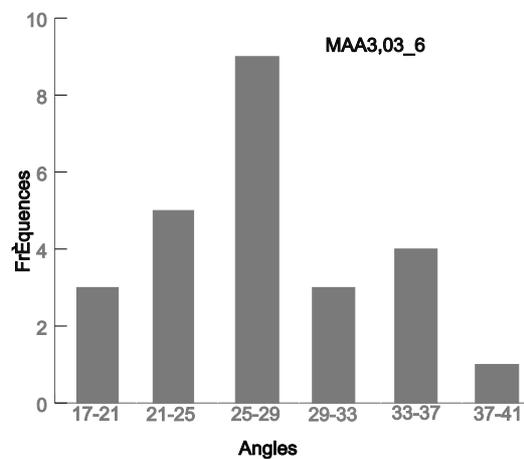


Figure IV.56. Histogramme de démoillage de la fibre MAA 3,03\_6

Nous récapitulons les résultats dans le **Tableau IV.2**

Fibre	$\theta_a$	$\theta_r$	$H=\theta_a-\theta_r$
PA6-6	57	44,18	12,82
MAA 3,69_1	60	32	23
MAA 3,17_2	53	28,45	24,55
MAA 3,39_4	59,23	28,90	30,33
MAA 3,03_6	58	29	29

**Tableau IV. 2** Variation des angles de contact au mouillage et au dé mouillage pour la famille de fibres à TG%  $\approx$  3.

On remarque que le greffage de l'acide méthacrylique à un TG %  $\approx$ 3 à des concentrations en amorceur différentes a induit une hétérogénéité chimique ( $R_a < 0,1 \mu\text{m}$ ) à la surface des fibres de PA6,6. Ceci se manifeste par l'augmentation de l'hystérésis de mouillage (**Tableau IV.2**).

On remarque également l'apparition des angles de contact faibles au dé mouillage. Le PMAA étant un polymère hydrophile, sa faible présence à la surface des fibres de PA 6,6 a induit une baisse de l'angle de contact au mouillage et au dé mouillage.

En appliquant la formule de Cassie à cette famille de fibres et en supposant que le polyamide nu a une surface de haute énergie avec un angle de contact intrinsèque de l'ordre de  $44,18^\circ$  et que la surface du poly(acide méthacrylique) a une surface de haute énergie de surface avec un angle de contact (au dé mouillage) de l'ordre de  $11^\circ$ , nous pouvons calculer les fractions de surface occupées par le polyamide et le poly(acide méthacrylique) (**Tableau IV.3**)

Fibre	PA (0)	MAA 3,69_1	MAA 3,17_2	MAA 3,39_4	MAA 3,03_6
$\theta$	$44,18^\circ$	32	28,45	28,90	29
Fraction de PA6,6	1	0,504	0,386	0,400	0,404
Fraction de PMAA	0	0,496	0,614	0,600	0,596

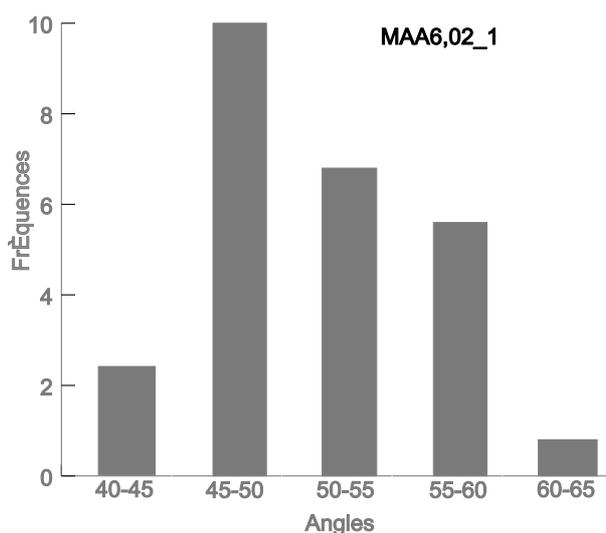
**Tableau IV. 3** Fractions de surface occupées par le polyamide et le PMAA pour la famille de fibres à un TG%  $\approx$  3

Nous remarquons d'après le **Tableau IV.3** que le taux de recouvrement de la fibre de PA 6,6 en PMAA passe d'une valeur de 49 % pour la fibre MAA 3,69\_1 à un taux de presque 60 % pour le reste de la famille des fibres. L'augmentation donc de la concentration en amorceur a pour effet d'augmenter la densité surfacique du greffon à la surface de la fibre de PA6,6 dans le cas d'un taux de greffage identique .

#### **IV-2.5.2 Famille de fibres à TG% $\approx$ 6**

Nous présenterons en premier lieu , les distributions angulaires dans le cas du mouillage et du démouillage pour l'ensemble des fibres de cette famille.

##### **① Fibre MAA 6,02**



**Figure IV. 57** Histogramme de mouillage de la fibre MAA 6,02\_1

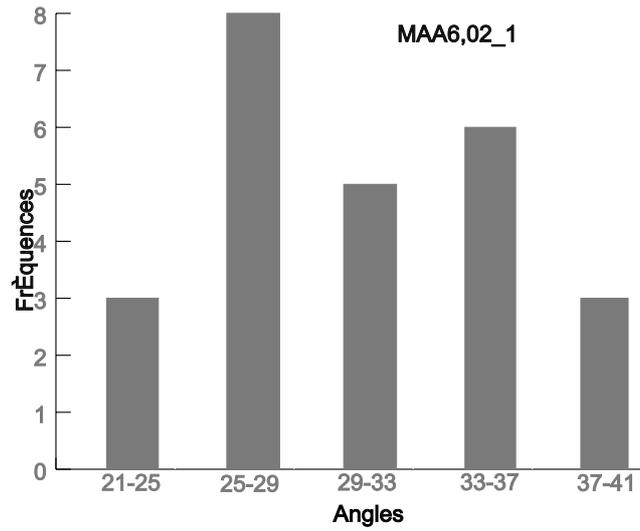


Figure IV.58 Histogramme de démouillage de la fibre MAA 6,02\_1

@ Fibre MAA 6,18\_2

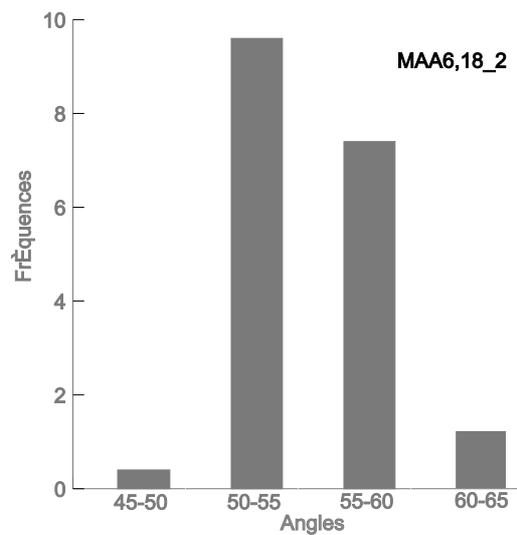


Figure IV. 59 Histogramme de mouillage de la fibre MAA 6,18\_2

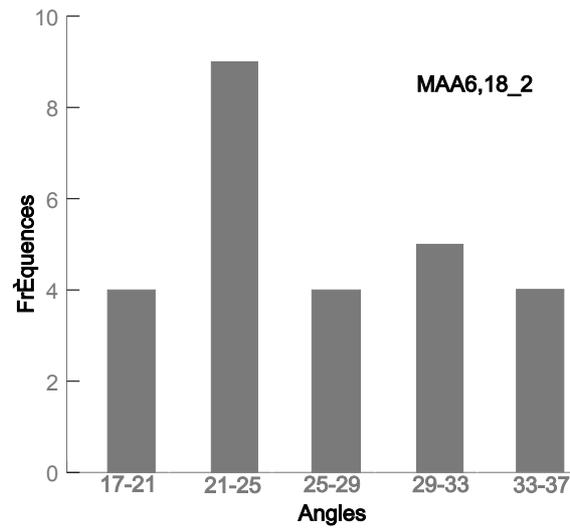


Figure IV.60 Histogramme de démoillage de la fibre MAA 6,18\_2

@ Fibre MAA 6,83\_4

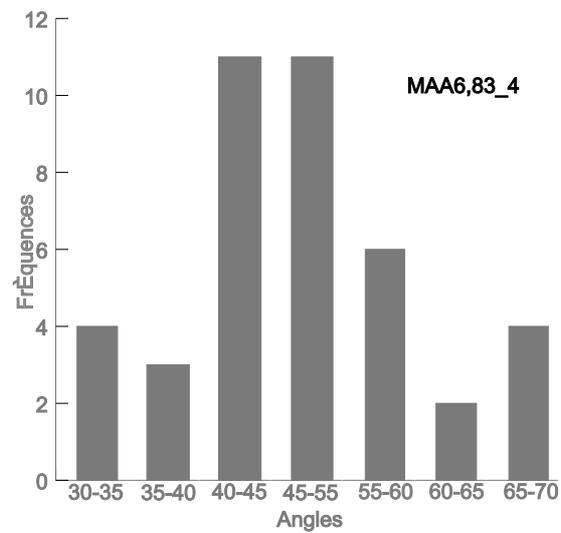


Figure IV. 61 Histogramme de mouillage de la fibre MAA 6,83\_4

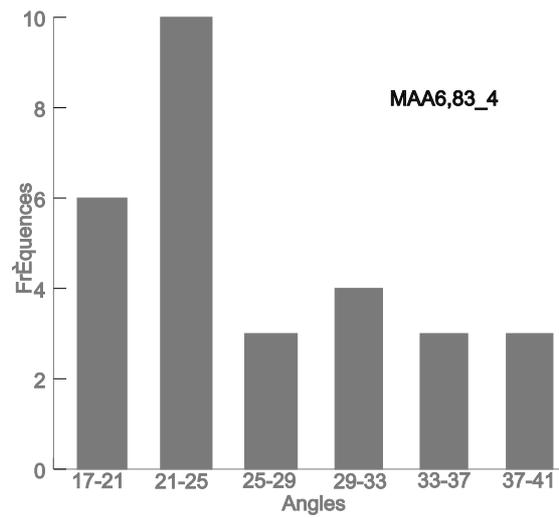


Figure IV.62 Histogramme de démouillage de la fibre MAA 6,83\_4

④ Fibre MAA 6,53\_6

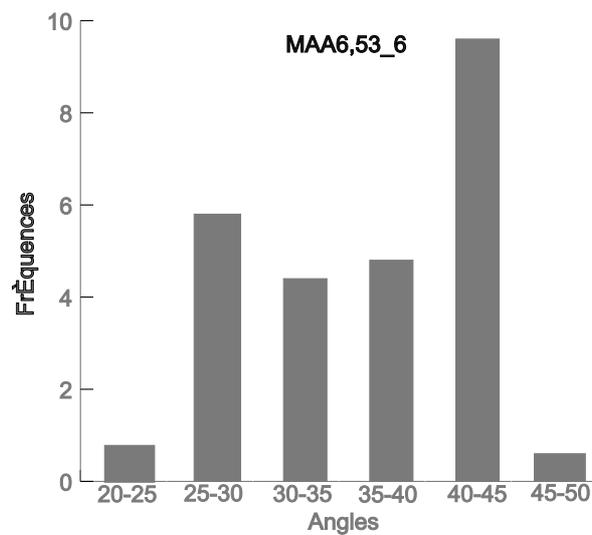
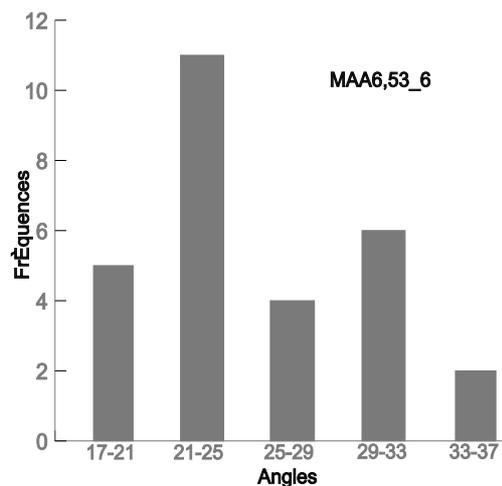


Figure IV. 63 Histogramme de mouillage de la fibre MAA 6,53\_6



**Figure IV.64** Histogramme de démoillage de la fibre MAA 6,53\_6

L'étude du comportement au démoillage des fibres de la famille à TG %  $\approx$  6 (**Figure IV. 58, 60, 62 et 64**) fournit des histogrammes ayant une distribution plus étroite que ceux de la famille de TG%  $\approx$  3, avec la présence d'une double distribution vers 23° et 31°.

Une double distribution angulaire est également observée dans le cas du mouillage (**Figure IV. 57, 59, 61 et 63**)

Dans le tableau suivant nous récapitulons les résultats du mouillage et du démoillage pour les fibres de la famille à TG  $\approx$  6%, et nous calculons ainsi l'hystérésis de mouillage pour chaque fibre.

Fibre	$\theta_a$	$\theta_r$	$H=\theta_a-\theta_r$
PA6-6	57	44,18	12,82
MAA6,02_1	52,5	24,42	28,08
MAA6,18_2	55,9	22,6	33,3
MAA6,83_4	47,4	24	23,4
MAA6,53_6	39	21,9	17,1

**Tableau IV. 4** Variation des angles de contact pour la famille de fibres à TG%  $\approx$  6

Pour cette famille de fibres, on note une augmentation de la valeur de l'hystérésis de mouillage à partir d'une concentration en amorceur de  $10^{-3}$  M (**Tableau IV.4**). Ceci est justifié par la présence de PMAA à la surface de la fibre avec un taux de recouvrement de surface de l'ordre de 73% (**Tableau IV.5**)

Toutefois à partir d'une concentration en amorceur de  $4 \cdot 10^{-3}M$ , on assiste à une baisse de l'hystérésis de mouillage et à une augmentation du taux surfacique de PMAA ( $\approx 78\%$ ).

L'augmentation de la concentration en amorceur favorise en effet l'accroissement de la densité en sites actifs sur la surface de la fibre de PA6,6. Ce phénomène a été observé également dans le cas des fibres de PA6,6 greffées avec le MMA ( Cf. Chapitre III).

Nous avons appliqué la formule de Cassie sur cette famille de fibres. Les valeurs des fractions surfaciques du PA6,6 et du PMAA occupées pour chaque fibre de cette famille sont présentées dans le (Tableau IV.5).

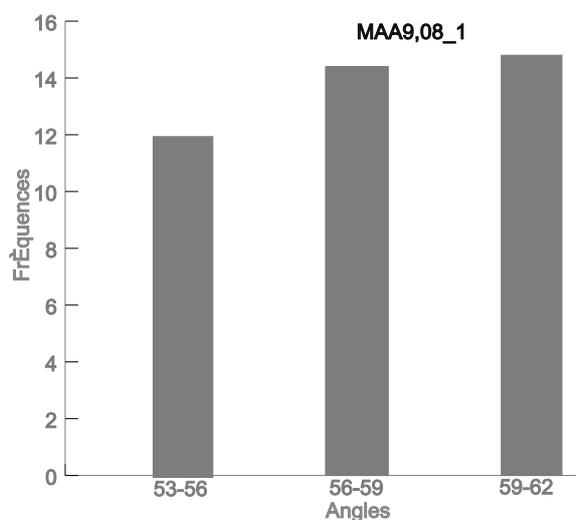
Fibre	PA (0)	MAA6,02_1	MAA6,18_2	MAA6,83_4	MAA6,53_6
$\theta$	44,18°	24,41	23	22,6	21,9
Fraction de PA6,6	1	0,267	0,232	0,220	0,206
Fraction de PMAA	0	0,732	0,767	0,779	0,793

**Tableau IV. 5** Fractions de surface occupées par le polyamide et le PMAA pour la famille de fibres à un TG%  $\approx 6$

#### IV-2.5.3 Famille de fibres à TG % $\approx 10$

De même que pour la série de fibres précédente, nous allons présenter l'ensemble des histogrammes de mouillage et de dé mouillage relatifs à cette famille de fibres.

##### ① Fibre MAA 9,08\_1



**Figure IV. 65** Histogramme de mouillage de la fibre MAA9,08\_1

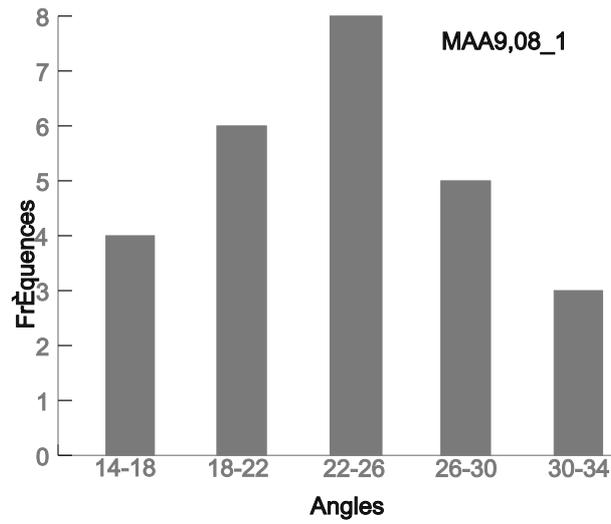


Figure IV.66. Histogramme de démoillage de la fibre MAA9,08\_1

@ Fibre MAA 10,27\_4

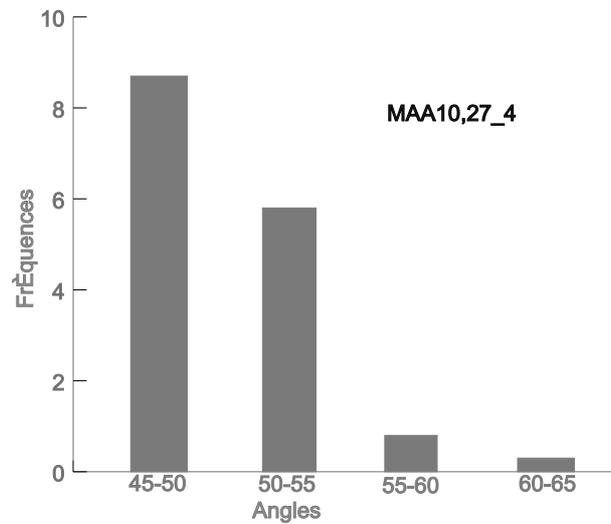


Figure IV. 67 Histogramme de mouillage de la fibre MAA 10,27\_4

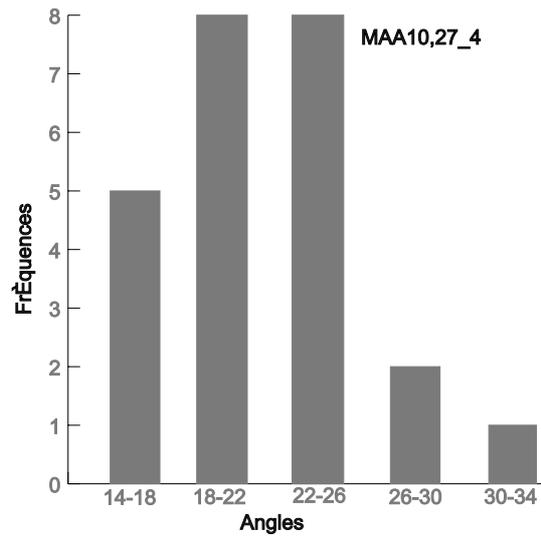


Figure IV.68 Histogramme de démouillage de la fibre MAA 10,27\_4

**③ Fibre MAA 9,22\_6**

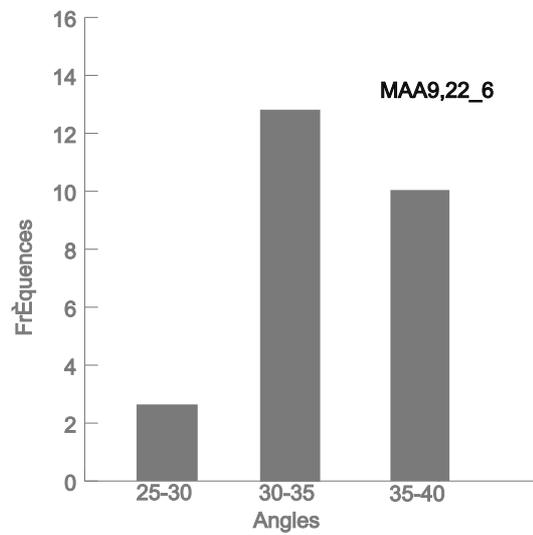
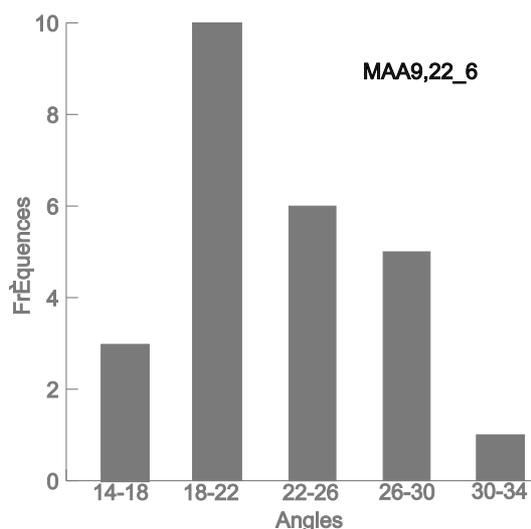


Figure IV. 69 Histogramme de mouillage de la fibre MAA 9,22\_6



**Figure IV.70.** Histogramme de démoillage de la fibre MAA 9,22\_6

Fibre	$\theta_a$	$\theta_r$	$H=\theta_a-\theta_r$
PA6,6	57	44,18	12,82
MAA9,08_1	58	24	35
MAA10,27_4	51	22	29
MAA9,22_6	36	21	15

**Tableau IV.6** Variation des angles de contact pour la famille de fibres à TG%  $\approx 10$ .

Comme précédemment nous appliquons la formule de Cassie à cette famille de fibres

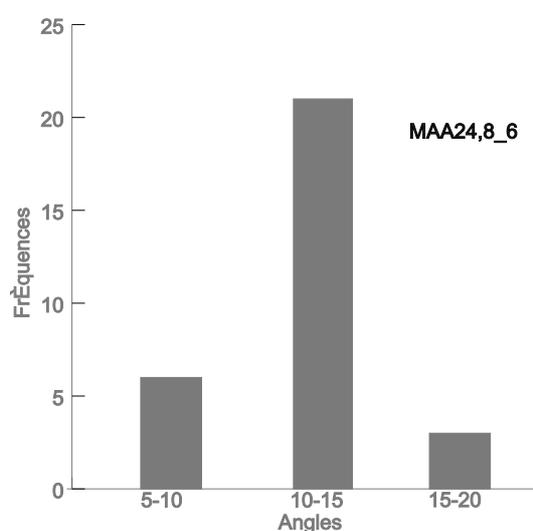
Fibre	PA (0)	MAA9,08_2	MAA10,27_4	MAA9,22_6
$\theta$	44,18	24	22	21
Fraction de PA6,6	1	0,255	0,204	0,180
Fraction de PMAA	0	0,744	0,795	0,820

**Tableau IV. 7** Fractions de surface occupées par le polyamide et le PMAA pour la famille de fibres à un TG%  $\approx 10$

Nous observons le même phénomène que pour la famille de fibres précédente à savoir :  
 une baisse de l'hystérésis de mouillage en fonction de la concentration en amorceur dû à un taux de recouvrement en PMAA plus important (**Tableau IV.6** et **IV.7**)

#### IV-2.5.4 Famille de fibres à TG% $\approx$ 25

Toutes les fibres de cette famille ont un comportement global similaire au mouillage et au démouillage avec le glycérol. Ce qui nous permet d'affirmer que les fibres ont des surfaces homogènes chimiquement. Elles sont totalement couvertes de PMAA indépendamment de la concentration en amorceur. L'angle moyen au mouillage est de l'ordre de  $15^\circ$  et au démouillage de l'ordre de  $13^\circ$ . Ce qui a pour effet de réduire l'écart entre l'angle au mouillage et au démouillage, et de baisser ainsi l'hystérésis de mouillage. Nous présentons uniquement les distributions angulaires de la fibre MAA 24,08\_6 dans le cas du démouillage.



**Figure IV. 71** Histogramme de démouillage de la fibre MAA 24,08\_6

Nous récapitulons les valeurs des angles de contact ainsi que de l'hystérésis de mouillage pour cette famille de fibres dans le tableau ci-dessous :

Fibre	$\theta_a$	$\theta_r$	$H=\theta_a-\theta_r$
PA6,6	57	44,18	12,82
MAA 24,34_1	13	11	2
MAA 23,68_2	13,5	11,3	2,2
MAA 25,66_4	13,68	11,56	2,12
MAA 24,08_6	14	12	2

**Tableau IV. 8** Variation des angles de contact pour la famille de fibres à TG%  $\approx$ 25

Le faible écart entre l'angle au retrait et l'angle à l'avancée est dû au fait que les fibres de PA6,6 sont devenues plus hydrophiles (**Tableau IV.8**). De même une homogénéisation

chimique de la surface a baissé considérablement l'hystérésis de mouillage. Ce qui montre que ces surfaces sont totalement couvertes de PMAA.

La formule de Cassie appliquée à cette famille de fibres confirme le résultat trouvé précédemment. Pour toutes ces fibres, la fraction du PMAA est la même, elles sont des fibres qui sont totalement couvertes de PMAA indépendamment de la concentration en amorceur (**Tableau IV.9**) :

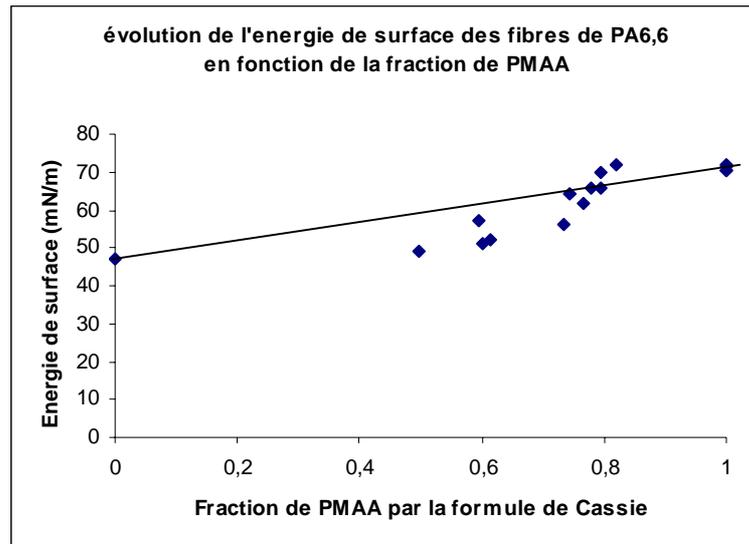
Fibre	PA (0)	MAA24,34_1	MAA23,68_2	MAA25,66_4	MAA24,08_6
$\theta$	44,18°	11	11,3	11,56	11
Fraction de PA6,6	1	0	0	0	0
Fraction de PMAA	0	1	1	1	1

**Tableau IV. 9** Fractions de surface occupées par le polyamide et le PMAA pour la famille de fibres à TG %  $\approx$ 25

Nous pouvons conclure qu'à des taux de greffage très faible (TG%  $\approx$  3) l'hystérésis de mouillage augmente avec l'augmentation de la concentration en amorceur. Ainsi nous pouvons éventuellement proposer l'hypothèse, que plus la concentration en amorceur augmente, plus le PMAA se répartit à la surface de la fibre sous forme de petites chaînes dans le cas d'un taux de greffage faible.

### IV-3 Discussions

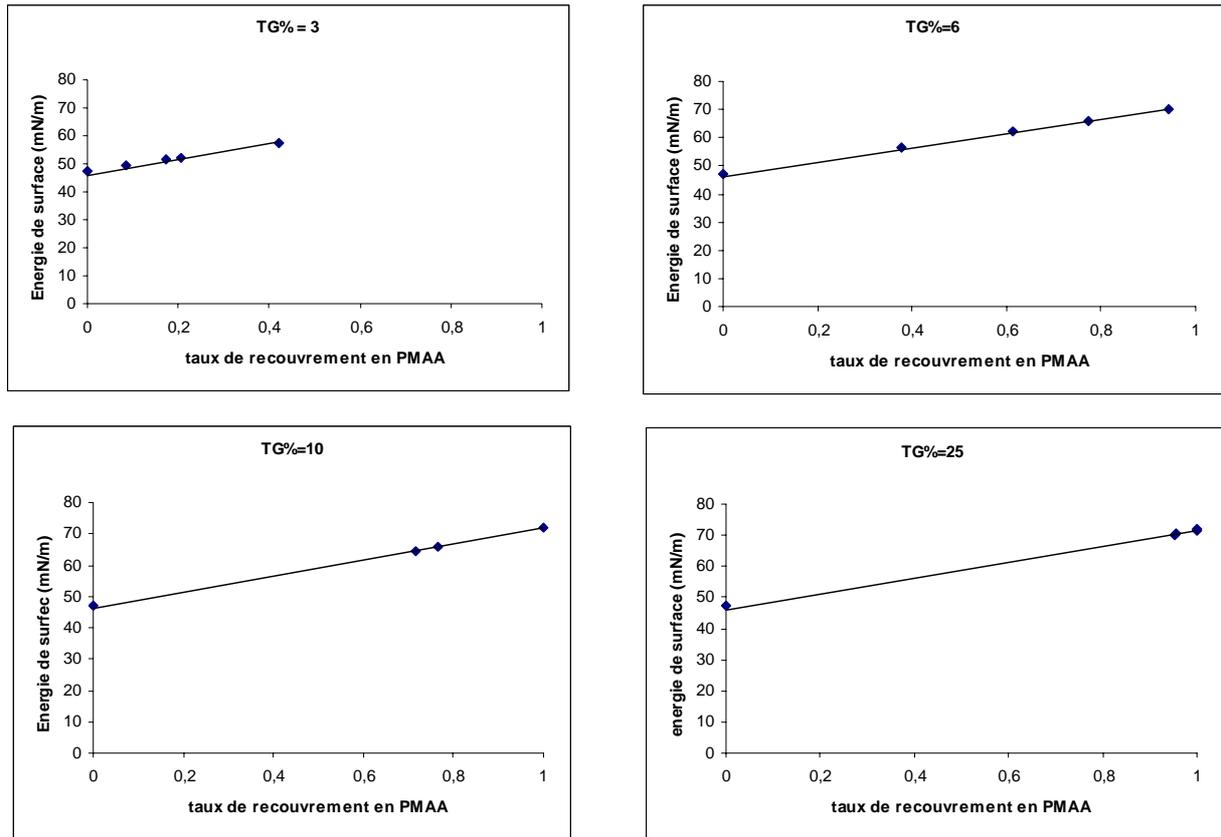
A partir des résultats obtenus, nous pouvons dégager une corrélation entre l'énergie de surface et les taux de recouvrement calculés pour les fibres de PA 6,6 greffées avec le MAA. Nous avons calculé les fractions de surface à partir de la relation de Cassie Baxter (III.3). La **Figure IV.72** présente les résultats obtenus :



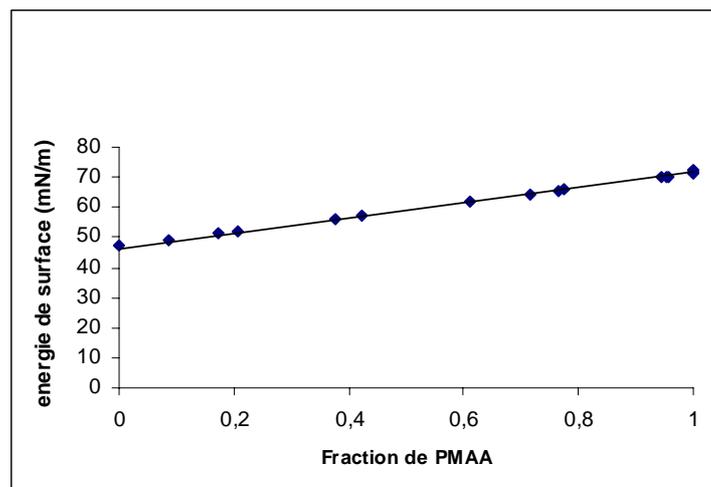
**Figure IV. 72** Evolution de l'énergie de surface des fibres de PA 6,6 en fonction de la fraction de PMAA.

Comme pour les fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA, nous observons une tendance linéaire entre l'énergie de surface et le taux de recouvrement des fibres de PA6,6 greffées avec le MAA.

A partir des courbes de la **Figure IV.48** nous avons calculé pour chaque famille de fibre les fractions surfaciques de PMAA en utilisant la relation (III.5) et nous avons ainsi représenté l'évolution de l'énergie de surface en fonction de la fraction surfacique de PMAA (**Figure III.73**).



**Figure IV. 73** Evolution de l'énergie de surface en fonction de la fraction surfacique dePMAA  
 Pour l'ensemble des familles nous observons une relation linéaire entre l'énergie de surface et le taux de recouvrement. La **Figure IV.74** présente l'ensemble des résultats sur un même graphique et nous observons que ces résultats se regroupent sur une même fonction linéaire correspondante à une loi classique de mélange.



**Figure IV. 74** Evolution de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MAA

Nous pouvons donc conclure que l'énergie de surface, dans le cas des fibres de PA 6,6 greffées par le MAA est sensiblement une fonction linéaire du taux de recouvrement de la fibre. Ce dernier étant fonction du taux de greffage et de la concentration en amorceur.

#### **IV-4 Mise en évidence de la structure ramifiée du PMAA greffé à la surface de la fibre de PA 6,6 en fonction de la concentration en amorceur**

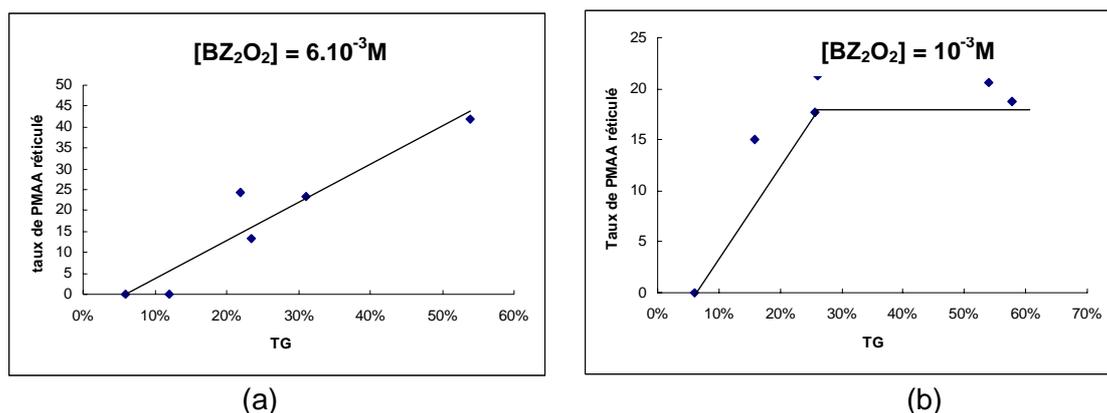
Au début de ce chapitre, nous avons montré par des images AFM et LFM des différentes familles de fibres de PA 6,6 greffées que le PMAA se dépose sous forme d'îlots dont leurs dimensions ainsi que leur étendu dépend de la concentration en amorceur. Ce résultat a été confirmé par la technique de mouillage. Ce qui confirme que ces deux techniques (AFM et mouillage) sont très sensibles à l'état de surface des matériaux polymères[2].

La concentration en sites actifs étant un paramètre prépondérant pour le déroulement de la réaction de greffage. Elle conditionne d'après ce qui a été observé la morphologie des surfaces greffées ainsi que leurs compositions chimiques. Et probablement la structure des chaînes greffées.

Afin de justifier cette hypothèse nous avons étudié la structure des chaînes greffées de PMAA à la surface du PA 6,6 en fonction de la concentration en amorceur. Pour ce fait, nous avons adopté le mode opératoire suivant :

- un échantillon de polyamide 6,6 tricoté sous forme de maille jersey est greffé avec l'acide méthacrylique avec deux valeurs extrêmes de concentration en amorceur ( $BZ_2O_2$ ) :  $10^{-3}M$ .et  $6.10^{-3}M$ .
- traitement de l'échantillon greffé dans l'acide phosphorique concentré à chaud à une température de  $50^{\circ}C$ , afin de solubiliser le PA6,6. Le PMAA n'est pas altéré dans ces conditions même après plusieurs heures.
- le traitement n'est arrêté que si la masse de l'échantillon reste constante. La masse restante après ce traitement correspond exactement à la masse de greffon poly(acide méthacrylique).
- après avoir lavé l'échantillon avec de l'eau et séché, on procède à sa solubilisation dans son propre solvant (solution contenant 6g de NaCl et 1g de NaOH par 1 litre).

Le PMAA ayant une structure linéaire est entièrement soluble dans la solution basique, par contre le PMAA obtenu après dégradation de l'échantillon de PA 66 n'est que partiellement soluble. Le taux d'insoluble représente le taux de PMAA à structure réticulée. La **Figure IV.75** illustre la variation du taux de PMAA à structure réticulée pour chaque concentration en amorceur.



**Figure IV. 75** Illustration du taux de PMAA réticulé en fonction de la concentration en amorceur

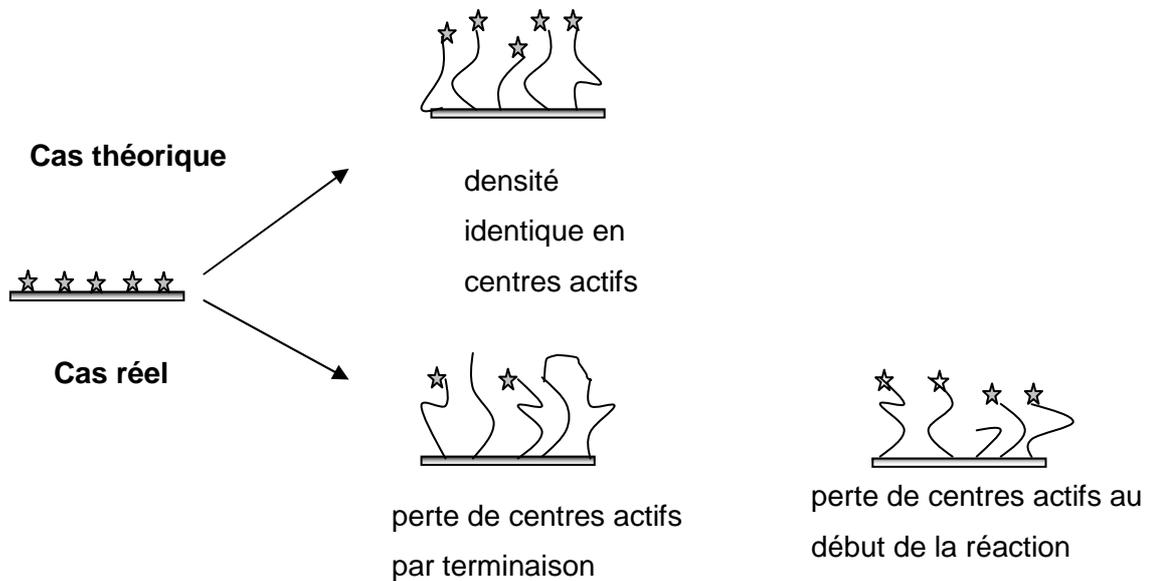
Nous remarquons que le taux de PMAA réticulé n'évolue pas de la même manière pour ces deux valeurs extrêmes de concentration en amorceur. En effet dans le cas d'une concentration en amorceur élevée (**Figure IV.75 (a)**), le taux de PMAA réticulé (insoluble) croît avec le taux de greffage et peut atteindre un taux d'environ 42 % pour un taux de greffage de 54%.

Par contre pour une concentration en amorceur faible (**Figure IV.75 (b)**), le taux de PMAA réticulé augmente jusqu'à un taux de greffage de 26 % et atteint une asymptote à des taux de greffage élevés.

D'une manière générale, le mécanisme réactionnel de la réaction de greffage comporte trois étapes essentielles : l'amorçage, la propagation, et la terminaison. La réaction de terminaison est contrôlée par la diffusion.

Théoriquement chaque site greffé en surface de la fibre amorce la croissance d'une chaîne et chacune d'elle reste potentiellement active pendant toute la durée de la polymérisation. Il se forme une couche de polymère dont la structure est indépendante de la longueur des chaînes. Il y a translation parfaite de l'extrême surface de la couche au fur et à mesure de la croissance des chaînes.

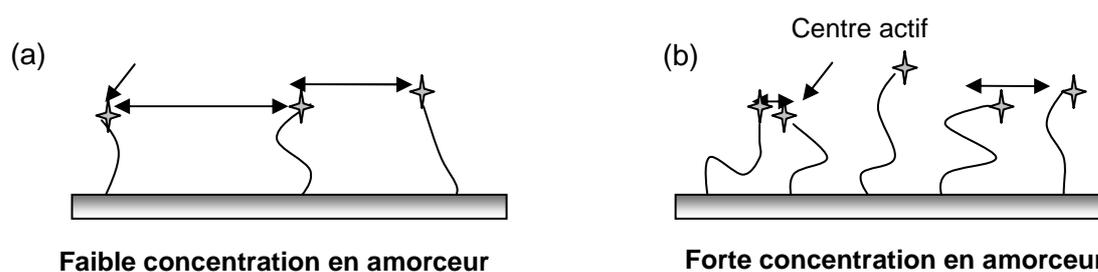
Réellement certains sites peuvent perdre leur activité, soit par terminaison irréversible, soit en début de la polymérisation. La **Figure IV.76** illustre les deux cas.



**Figure IV. 76** Différence entre un cas réel et un cas théorique de réaction de greffage radicalaire.

A forte concentration en amorceur, il y a augmentation de la densité en sites actifs à la surface de la fibre suffisamment proche pour déclencher des réaction de transfert et de terminaison. Et se sont essentiellement les réactions de transfert d'un greffon en croissance sur un autre greffon qui génèrent des structures réticulées. La réaction de greffage s'est déroulée en outre dans un milieu non solvant du PMAA, il se produit une précipitation l'homopolymère greffé et de l'homopolymère formé dans le milieu réactionnel au voisinage des sites actifs et par le biais des réactions de transfert de chaîne du solvant au monomère et à l'amorceur, la réticulation des chaînes greffée sera favorisée à des taux de greffage élevés.

Par contre à faible concentration en amorceur, nous estimons que les réactions de transfert de chaînes seront limitées par les réactions de terminaison irréversibles (**Figure IV.77**)



**Figure IV. 77** Disposition des centres actifs sur la fibre à différentes concentrations en amorceur

#### IV-5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, le but que nous nous étions assignés était d'investiguer par des techniques de caractérisation morphologiques et thermodynamiques l'aspect des chaînes de PMAA greffées sur les fibres de PA6,6 en fonction de la concentration en amorceur.

En effet il s'est avéré que la concentration en peroxyde de benzoyle intervient dans l'organisation ainsi que la longueur des chaînes (rugosité) de PMAA greffées à la surface des fibres de polyamide 6,6.

L'analyse topographique a montré que les images AFM (en mode contact ou résonnant) et LFM d'une même famille de fibres se présentent sous différents aspects selon la valeur de la concentration en amorceur. Il a été montré suite à cette étude que la rugosité moyenne des fibres augmente avec la concentration en amorceur pour un taux de greffage de même ordre de grandeur. Toutefois, pour la famille de fibres à un TG%  $\approx$  25, nous avons noté une baisse de Ra suite à une couverture plus importante des fibres par le PMAA (100%).

Ces résultats sont en parfaite corrélation avec les résultats obtenus lors de la caractérisation thermodynamique.

En effet, nous avons étudié en premier lieu la variation de l'énergie de surface des fibres de PA6,6 en fonction du taux de greffage et en fonction de la concentration en amorceur pour des taux de greffage identiques.

En second lieu, nous avons étudié l'évolution de l'hystérésis de mouillage pour chaque famille de fibres. Il s'est avéré que les fibres deviennent plus homogènes chimiquement avec

l'augmentation de la concentration en amorceur pour des taux de greffage identiques. Ce qui corrobore les résultats de la caractérisation morphologique.

Ces mêmes phénomènes ont été observés dans le cas des familles de fibres de PA 6,6 greffées avec le MMA. La nature du greffon n'intervient pas donc dans ce qui a été observé du moment où la technique d'amorçage est la même (amorçage chimique).

Nous avons également montré que l'énergie de surface des fibres de PA6,6 greffées avec le MAA est une fonction linéaire du taux de recouvrement. Les propriétés surfaciques des fibres greffées indépendamment de la nature de greffon peuvent être interprétées par la notion du taux de recouvrement. Ce dernier dépend étroitement des conditions expérimentales de synthèse (concentration en amorceur, taux de greffage, concentration en monomère, durée de la réaction etc...).

En ce qui concerne la structure du greffon, nous avons montré que la structure du PMAA greffé dépend de la concentration en amorceur. Le taux de PMAA réticulé augmente avec l'augmentation du taux de greffage dans le cas où la densité des sites actifs est prépondérantes. Par contre il atteint une asymptote avec une concentration en amorceur faible.

**IV-4 Références bibliographiques**

- 
- [1] **O.Benaicha, S.Abdelmoula, S.Ben Nasrallah, F.Sakli, C.Caze,**  
"Surface Energy Analysis of Grafted Nylon 66 Fibers" *Communication par affiche présentée au Fiber Society Symposium, Loughborough 29 juin-2 juillet 2003.*
- [2] **A. Barrat, P. Silberzan, L. Boudieu and D. Chatenay,**  
*J. chim. Phys.* **20** (1992) 633.



## Conclusion générale & perspectives

Le but de cette thèse était d'étudier la "morphologie" de greffage des monomères vinyliques à la surface des fibres de polyamide 6,6.

A la lumière de ce qui a été cité comme études effectuées sur la modification des polymères par le greffage chimique, nous nous sommes proposés d'élucider l'organisation d'un greffon sur un polymère tronc.

Jusqu'à présent les auteurs se contentent d'optimiser la réaction de greffage et de chercher les nouvelles propriétés introduites au polymère suite à cette réaction.

Nous avons donc pris l'initiative d'étudier la "morphologie" de la surface du en fonction de la concentration en amorceur et du taux de greffage.

Nous nous sommes basés sur ce qui a été trouvé au cours d'une étude antérieure portant sur le greffage des monomères vinyliques sur les fibres de polyamide 6,6 .

Nous avons commencé dans un premier temps par exposer les différents mode d'amorçage cités dans la littérature. Ensuite nous avons présenté les méthodes expérimentales ainsi que les produits utilisés au cours de cette étude.

Avec les deux types de monomères (MMA et MAA), la synthèse des fibres de PA 6,6 a été effectuée en essayant d'atteindre le même taux de greffage pour quatre valeurs de concentration en amorceur en faisant varier uniquement la durée de la réaction.

Afin de suivre les modifications surfaciques des familles de fibres greffées par le MMA et le MAA, nous avons étudié la morphologie et les caractéristiques de mouillage de ces dernières.

Nous avons eu recours à la technique de la microscopie à force atomique en mode contact, résonnant et LFM pour étudier la morphologie de ces familles de fibres de polyamide 6,6

greffées. Il ressort de cette étude que la concentration en amorceur joue un rôle prépondérant dans l'organisation et la morphologie des fibres de PA 6,6 greffées par le MMA et MAA.

Ces résultats ont été corroborés lors de la caractérisation thermodynamique par l'intermédiaire de deux techniques : la tensiométrie et la goutte posée. Ces techniques nous ont permis de mettre en évidence qu'à une concentration en amorceur constante et en fonction du taux de greffage, la surface du PA 6,6 se recouvre progressivement de PMMA et de PMAA entraînant respectivement une diminution et une augmentation progressive de l'énergie de surface.

Ainsi nous avons montré pour les deux types de greffon que l'énergie de surface des fibres greffées est une fonction linéaire du taux de recouvrement surfacique.

Ce recouvrement dépend du taux de greffage mais également de la concentration en amorceur. A taux de greffage constant, le recouvrement augmente avec la concentration en amorceur. Ce résultat n'est nullement surprenant du fait que pour une concentration en amorceur élevée, il se produit une augmentation de la densité des sites actifs à la surface de la fibre suffisamment proches pour déclencher des réactions de transfert et de terminaison.

De ce fait la structure du greffon va dépendre également de la concentration en amorceur.

Nous avons pour cette raison mis en œuvre une méthode qui permet de déterminer le taux de greffon à structure réticulée. Cette méthode a été appliquée uniquement sur des fibres de PA 6,6 greffées avec le MAA avec deux valeurs extrêmes de concentration en amorceur. En effet nous n'avons pas pu appliquer cette méthode sur les fibres de PA6,6 greffées avec le MMA, étant donné que les fonctions esters appartenant au PMMA se transforment en fonction acide carboxylique suite à l'attaque par l'acide phosphorique.

Il ressort alors de cette étude que la structure du PMAA greffé dépend de la concentration en amorceur. Le taux de PMAA réticulé augmente avec l'augmentation du taux de greffage dans le cas où la densité des sites actifs est prépondérante. Par contre il atteint une asymptote avec une concentration en amorceur faible.

En conclusion, notre travail tant expérimental que théorique a permis d'apporter des précisions concernant la morphologie de greffage chimique de deux monomères vinyliques à la surface de la fibre de PA 6,6 en fonction de la concentration en amorceur et du taux de greffage. Néanmoins un affinage de nos investigations pourrait être apporté :

en déterminant la longueur moyenne des chaînes greffées à la surface des fibres de PA6,6 en fonction de la concentration en amorceur.

## Conclusions et perspectives

---

en étudiant l'évolution du recouvrement surfacique en monomère greffé en fonctions d'autres paramètres expérimentaux, tels que la concentration en monomère, la durée de la réaction etc...

en mettant au point une autre méthode pour déterminer la structure réticulé du greffon indépendamment de sa nature chimique.

---

**RESUME en français :** La technique de greffage chimique, constitue une des méthodes de modification de surfaces des fibres textiles. La plupart des études citées dans la littérature ont été focalisées aux niveaux amélioration des propriétés des textiles et optimisation du taux de greffage. Dans notre étude, nous avons pris l'initiative d'étudier la manière dont le greffon s'organise à la surface des fibres de PA6,6 en fonction de la concentration en amorceur. Les monomères étudiés sont le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acide méthacrylique (MAA). Des taux de greffage de même ordre de grandeur ont été atteints pour quatre valeurs de concentration en amorceur fixées au préalable. Une caractérisation morphologique par la technique de la microscopie à force atomique, nous a permis de confirmer l'importance de la concentration en amorceur sur l'organisation des greffons et la morphologie des fibres greffées.

La caractérisation thermodynamique, réalisée par une étude de mouillage, nous a permis de mettre en évidence l'influence de la concentration en amorceur sur les propriétés thermodynamiques ainsi que sur le taux de recouvrement de surface des fibres greffées.

Le taux de PMAA greffé à structure réticulée a été étudié en fonction de la concentration en amorceur.

Tous ces points n'apparaissent pas dans la littérature et ouvrent donc la discussion.

---

**TITRE en anglais :** Modification of surface of polyamide 6,6 fibers by chemical grafting

---

**RESUME en anglais :** The technique of chemical grafting constitutes one of the methods of modification of textile fibers surfaces. Most studies quoted in the literature were focused on the levels improvement of the textiles properties and optimization of grafting extend. In our study, we took the initiative to study the way in which the graft is organized on the surface of PA6,6 fibers according to the initiator concentration. The monomers studied are the methyl methacrylate (MMA) and the methacrylic acid (MAA). The same grafting extends were reached for four values of initiator concentrations fixed as a preliminary. A morphological characterization by the technique of atomic force microscopy, allowed us to confirm the importance of the initiator concentration on the organization of the graft and on the morphology of grafted PA6,6 fibers. The thermodynamic characterization carried out by a wettability study, enabled us to highlight the influence of the initiator concentration on the thermodynamic properties and also on the rate of covering of grafted fibers surfaces. The rate of grafted cross-linking PMAA was studied according to the initiator concentration.

All these points do not appear in the literature and thus open the discussion.

---

**DISCIPLINE :** Doctorat d'Instrumentation et Analyses Avancées.

---

**MOTS-CLES :** polyamide 6,6, polymérisation, copolymères greffés, concentration en amorceur, MMA, MAA, morphologie, mouillage, surface, fibres textiles.

---

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (ENIM-Tunisie), avenue Ibn El Jazzar. 5019  
Monastir

&

Laboratoire GEMTEX de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles  
(ENSAIT) 9, rue de l'Ermitage BP30329. 59056 Roubaix (France).

---