

50376
1994
27
n° d'ordre : 1257

50376
1994
27

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

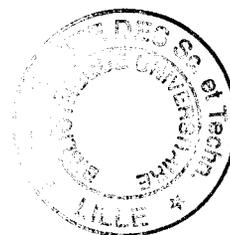
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Pierre ROUSSEAU



REVETEMENTS PHOTORETICULABLES
A BASE DE LATEX

SYNTHESE

REACTIVITE

APPLICATION AUX PEINTURES

Soutenu le 21 janvier 1994 devant la commission d'examen.

Membres du Jury :

A. FEIGENBAUM
F. SCHUÉ
J. BEDNARICK
C. VERGÉ
A. LABLACHE-COMBIER
C. LOUCHEUX
X. COQUERET

rapporteur
rapporteur
examineur
examineur
examineur
examineur

*Je dédie cette thèse à mes parents,
avec tendresse et affection.*

Remerciements

Je remercie Monsieur le Professeur Claude Loucheux de m'avoir accueilli au sein de l'équipe du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille où se sont déroulés les travaux exposés dans ce mémoire.

Monsieur le Professeur Xavier Coqueret a, durant deux ans et demi, suivi avec intérêt le déroulement de mes travaux. Il m'a beaucoup appris et qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur François Schué, de l'Université de Montpellier, d'avoir examiné ce travail en tant que rapporteur, ainsi que Monsieur Alexandre Feigenbaum, Directeur de Recherche à l'I.N.R.A. qui a également eu l'amabilité d'être rapporteur de mes travaux.

Monsieur Alain Lablache-Combier, Professeur à l'Université de Lille I, Monsieur Jean Bednarick, Directeur de Recherche chez Elf Atochem, et Monsieur Christophe Vergé, Ingénieur de Recherche au CERDATO ont accepté de participer à mon jury de thèse, qu'ils en soient ici remerciés.

J'ai beaucoup apprécié l'aide apportée par les membres du CERDATO, le centre de recherche Elf Atochem (Serquigny). Je tiens à remercier très chaleureusement Mesdemoiselles Laure Sarrazin, Vinciane Rodriguez et Laurence Boussemart. Merci également à Messieurs Joël Grabowski et Emmanuel Rastelletti, ce dernier méritant une mention particulière pour la patience qu'il m'a témoignée.

J'ai également apprécié l'ambiance du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire. Que ceux qui ne m'auront pas déjà oublié deux jours après mon départ trouvent ici l'expression amicale de mes remerciements. Je songe particulièrement à Karine Deboudt, Frédérick Roussel, Régis Lebossé et Jean-Dominique Turgis.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.	6
1. INTRODUCTION.	6
1.1. Utilité d'une photoréticulation en surface.	6
1.2. Formulation d'une peinture photoréticulable.	6
1.3. Amélioration de la cohésion interparticulaire.	7
2. Photoréticulation : différents procédés possibles.	8
2.1. Photopolymérisation réticulante.	8
2.1.1. Photoréticulation par voie cationique.	9
2.1.2. Photoréticulation par voie radicalaire.	11
2.1.2.1. Photoamorceurs de type I.	11
2.1.2.2. Photoamorceurs de type II.	13
2.2. Formation de pontages par utilisation d'agents de réticulation.	14
2.3. Polymères photoréticulables intrinsèques.	16
2.3.1. Photocycloadditions.	16
2.3.2. Réactions de type II.	17
3. Alternatives retenues pour rendre un latex photoréticulable.	19
3.1. Approche du problème. Choix des voies à exploiter.	19
3.2. Choix des générateurs de radicaux.	22
3.2.1. Générateurs de radicaux organosolubles.	23
3.2.1.1. Organosolubles de type I.	23
3.2.1.1.1. Darocur 1173.	23
3.2.1.1.2. Irgacure 907.	24
3.2.1.2. Organosolubles de type II.	25
3.2.1.2.1. Benzophénone.	25
3.2.1.2.2. EHGE-BBA.	25
3.2.2. Générateurs de radicaux hydrosolubles.	26
3.2.2.1. "Hydrosoluble" de type I.	26
3.2.2.1.1. Esacure Kip Water Emulsion.	26
3.2.2.2. Hydrosolubles de type II.	27
3.2.2.2.1. BTC.	27
3.2.2.2.2. ABQ.	28
3.2.2.2.3. BPQ.	29
3.2.2.2.4. QTX.	30
4. DEMARCHE DE L'ETUDE.	31
4.1. Simplification de la formulation finale.	31
4.2. Systèmes photochimiques testés.	31
5. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1.	33
 CHAPITRE 2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION.	 36
1. INTRODUCTION.	36
2. MODÈLE HOMOGÈNE ORGANOSOLUBLE.	37
2.1. Synthèses des terpolymères.	39
2.1.1. Température de transition vitreuse T _g .	39
2.1.2. Mode opératoire de la synthèse.	40
2.1.2.1. Terpolymères MAM/ABu/MADAME.	41
2.1.2.2. Terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.	42
2.1.2.2.1. Méthode de l'ajout en continu.	42

2.1.2.2.2. Méthode de type batch en milieu fermé.	42
2.2. Analyses des terpolymères MAM/ABu/MADAME.	43
2.2.1. Analyse élémentaire.	43
2.2.2. Conductimétrie.	43
2.2.3. Mesures de Tg et GPC.	44
2.3. Analyses des terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.	45
3. MODELE HETEROGENE LATEX.	47
3.1. Technique de la synthèse des latex.	48
3.2. Analyses des latex synthétisés.	52
4. PREPARATION DE PEINTURES.	52
4.1. Formulation originelle.	52
4.2. Formulation de peinture de type 1.	54
4.3. Formulation de peinture de type 2.	55
4.4. Analyse des peintures.	57
5. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2 "SYNTHESE ET CHARACTERISATION".	58
CHAPITRE 3. ESSAIS PHOTOCHIMIQUES.	60
1. INTRODUCTION.	60
2. METHODE DES ESSAIS PHOTOCHIMIQUES.	61
2.1. Les résines photosensibles de type négatif.	61
2.2. Description du test photoresist négatif.	62
2.2.1. Dépôt du film sur une feuille de polyester.	62
2.2.2. L'exposition.	63
2.2.3. Le développement.	64
2.3. Détermination de la photosensibilité S.	64
3. PHOTORETICULATION DE FILMS ORGANIQUES HOMOGENES.	66
3.1. Polymères porteurs de fonctions amines.	68
3.1.1. Masses moléculaires différentes.	68
3.1.2. Tests de photoresists.	70
3.1.3. Analyses des résultats.	70
3.1.3.1. Influence du taux de benzophénone.	70
3.1.3.2. Influence du taux de triallyloxytriazine.	72
3.1.3.3. Influence du taux de MADAME dans le terpolymère.	74
3.1.4. Conclusions.	75
3.2. Polymères porteurs de fonctions insaturées.	76
3.2.1. Une nouvelle approche, les plans d'expériences.	76
3.2.1.1. Introduction aux plans d'expériences.	77
3.2.1.2. Application de la méthode des plans d'expériences aux terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.	78
3.2.1.2.1. Choix des taux de DCPOEMA dans les terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.	78
3.2.1.2.2. Choix des taux de benzophénone dans les formulations.	79
3.2.1.2.3. Choix des taux d'amine dans les formulations.	80
3.2.2. Test de photosensibilité de type négatif.	80
3.2.3. Premières constatations.	84
3.2.4. DCPOEMA normal et hydrogéné : différences de réactivités. Générateurs de radicaux de type I et II.	85
3.2.4.1. Premiers commentaires.	88
3.2.4.2. Probabilités de création d'un pontage entre deux chaînes.	90
3.3. Conclusions sur les tests réalisés sur les films organiques homogènes.	93
4. PHOTORETICULATION DE FILMS ISSUS DE LATEX.	94

4.1. Formulations photosensibles.	95
4.2. Choix des générateurs de radicaux.	95
4.3. Choix des latex.	98
4.4. Tests photochimiques.	100
4.5. Résultats.	100
4.5.1. Latex avec 5 % de DCPOEMA.	100
4.5.2. Latex spéciaux.	103
4.5.2.1. Latex MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné.	104
4.5.2.2. Latex MAM/ABu/ISOBORMA.	105
4.5.2.3. Latex "MAM/ABu seuls".	105
4.5.3. Interprétations.	106
4.5.3.1. Tendances globales.	106
4.5.3.2. Classement des résultats.	106
4.5.3.3. Perte de sensibilité aux fortes concentrations en générateur de radicaux.	108
4.5.3.3.1. Recombinaison de radicaux.	109
4.5.3.3.2. Isolement des particules.	112
4.5.3.3.3. Diffusion dans les particules de polymère.	115
4.5.3.3.4. Effet d'écran.	115
4.5.4. Nécessité de la double-liaison du DCPOEMA.	123
4.6. Conclusions sur les tests effectués sur les films issus de latex.	124
5. CONCLUSIONS SUR LES ESSAIS PHOTOCHIMIQUES REALISES.	125
6. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3 "ESSAIS PHOTOCHIMIQUES".	127
CHAPITRE 4. APPLICATION AUX PEINTURES.	130
1. INTRODUCTION.	130
2. TEST DE RESISTANCE A LA SALISSURE.	131
2.1. Description du test de résistance à la salissure.	132
2.2. Composition du slurry.	134
3. SOURCES D'IRRADIATION.	134
3.1. Lumière solaire.	135
3.2. Rayonnement ultraviolet artificiel par QUV.	136
3.2.1. Humidité.	136
3.2.2. Eclairage utilisé.	137
4. REGARD SUR LES LATEX COMMERCIAUX.	138
4.1. Analyse des émulsions commerciales.	139
4.1.1. Extraits secs.	139
4.1.2. Spectres d'absorption.	140
4.1.2.1. Analyse des spectres UV.	141
4.1.2.2. Détermination de la concentration approximative en composés photosensibles dans les produits commerciaux.	142
4.1.3. Tests de photoréactivité sur les émulsions commerciales.	143
4.2. Utilisation des émulsions commerciales dans des formulations de type peintures.	144
5. APPLICATION DES LATEX SYNTHETISES DANS DES FORMULATIONS PEINTURES.	146
5.1. Première partie : DCPOEMA en excès, BTC et amine.	148
5.1.1. Essais réalisés.	149
5.1.2. Analyse des résultats.	151
5.2. Deuxième partie : DCPOEMA faible, BPQ ou QTX, et amine.	152
5.2.1. Une nouvelle approche des plans d'expériences, les diagrammes ternaires.	153
5.2.2. Essais réalisés.	154

5.2.2.1. Série 1 : Générateur de radicaux = BPQ. Type de traitement : QUV (4 h d'UV à 313 nm et 4 h d'humidité).	155
5.2.2.2. Série 2 : Générateur de radicaux = BPQ. Type de traitement : Soleil une journée.	155
5.2.2.3. Série 3 : Générateur de radicaux = QTX. Type de traitement : Soleil une journée.	156
5.2.3. Premières analyses.	156
5.2.4. Analyse des diagrammes ternaires.	157
5.2.4.1. Courbes d'isoréponses de dL de la série 1.	158
5.2.4.2. Courbes d'isoréponses de dL de la série 2.	159
5.2.4.3. Courbes d'isoréponses de dL de la série 3.	160
5.2.5. Conclusions.	161
5.3. Troisième partie : DCPOEMA faible, ABQ, sans amine.	161
5.3.1. ABQ et BTC : différences d'extractibilité.	161
5.3.2. Une nouvelle formulation de peinture.	164
5.3.3. Un plan d'expériences.	165
5.3.4. Traitements photochimiques imposés.	166
5.3.5. Analyse des résultats.	167
5.3.5.1. Valeurs des effets b.	167
5.3.5.2. Courbes d'isoréponses.	168
5.3.5.2.1. Epaisissant cellulosique.	168
5.3.5.2.2. Epaisissant acrylique.	169
5.3.5.2.3. Choix de l'épaisissant.	170
5.3.5.2.4. Concentrations optimales en ABQ et DCPOEMA.	170
6. CONCLUSIONS A L'APPLICATION AUX PEINTURES.	171
7. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4 "APPLICATIONS AUX PEINTURES".	172
CONCLUSION GENERALE.	175
ANNEXES. PARTIE EXPERIMENTALE.	178
1. SYNTHÈSE DES TERPOLYMERES MAM/ABu/MADAME.	178
2. SYNTHÈSE DES TERPOLYMERES MAM/ABu/DCPOEMA ET DES TERPOLYMERES SPECIAUX.	179
3. SYNTHÈSE DES LATEX MAM/ABu/DCPOEMA.	180
3.1. Latex MAM/ABu/DCPOEMA normal.	181
3.2. Latex spéciaux.	182
4. DOSAGE DES AMINES TERTIAIRES DANS LES TERPOLYMERES MAM/ABu/MADAME.	183
4.1. Préparation de l'acide perchlorique 0.1 N.	183
4.2. Dosage du polymère.	183
4.3. Résultats des dosages.	184
5. MATERIEL UTILISE.	184
RAPPEL DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	186
RAPPEL DES MOLECULES UTILISEES.	193

CHAPITRE 1

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

1. INTRODUCTION.

Ce sujet de recherche a été défini dans le cadre d'une collaboration avec la société Elf Atochem qui s'est montrée intéressée par le développement de peintures à base de latex séchables sous rayonnement ultraviolet. Ce type de peinture doit remplir un cahier des charges peu différent de celui demandé aux peintures traditionnelles de ce type, auquel s'ajoute une sensibilité photochimique devant conduire simultanément à la réticulation en surface de la peinture et au phénomène général de coalescence.

1.1. Utilité d'une photoréticulation en surface.

La photoréticulation en surface d'une peinture doit permettre d'en diminuer considérablement le temps de séchage superficiel (1). Cette propriété pourrait se montrer particulièrement utile lorsque l'on désire une mise "hors poussière" dans des délais très courts après l'application.

Une peinture photoréticulable en surface uniquement devra conduire à un revêtement dur en surface et plus souple en profondeur (T_g du polymère basse, aux alentours -30 °C). Après exposition à un rayonnement, le revêtement sera donc sec au toucher mais présentera une souplesse interne qui améliorera l'interface peinture/support. C'est cette propriété que nous souhaitons exploiter.

1.2. Formulation d'une peinture photoréticulable.

La peinture à base aqueuse que nous désirons obtenir se formulera comme les peintures traditionnelles à base de latex, à ceci près que ce dernier devra présenter une propriété supplémentaire : l'aptitude à être réticulé sous rayonnement, ou photoréticulation.

A ce latex particulier s'ajouteront donc les additifs classiques d'une peinture (2) :

- des charges et des opacifiants (par exemple TiO_2),
- des colorants,
- des agents liants, épaississants, bactéricides, antimousses,
- des agents coalescents et mouillants,
- d'autres additifs.

1.3. Amélioration de la cohésion interparticulaire.

Un latex est constitué de particules de polymère dispersées dans une phase aqueuse. Pour aider à la compréhension de l'avantage d'un latex photoréticulable par rapport à un latex non-photoréticulable, nous proposons les schémas de séchage correspondants (3-5).

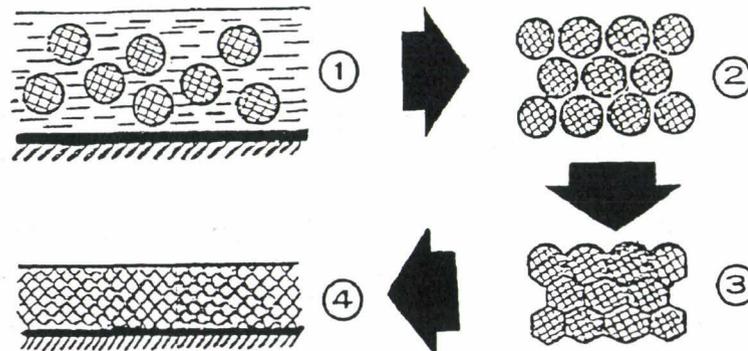


Figure 1. Latex traditionnel. 1) Etalement du latex. 2) Evaporation du solvant (eau). 3) Coalescence. 4) Film formé.

Au cours de la phase de coalescence, l'eau s'évapore, les particules de polymère se rapprochant jusqu'à se toucher. La périphérie des particules se déforme alors pour conduire au meilleur contact interparticulaire. Les particules s'interpénètrent pour conduire finalement à un film relativement homogène où les chaînes de polymère sont proches les unes des autres.

Pour qu'un latex soit photoréticulable, il faut que, après coalescence, les chaînes de polymère puissent se relier entre elles sous l'effet d'une irradiation (U.V. solaires ou artificiels, faisceau d'électrons). Afin d'obtenir cette propriété, il faut donc adjoindre au polymère des groupements fonctionnels qui, lorsqu'ils seront irradiés, conduiront à la formation de centres réactifs, par exemple des radicaux.

Lors de la rencontre d'un centre réactif avec un groupement partenaire, il se formera un pontage apte à relier entre elles deux chaînes de polymère, d'où la réticulation.

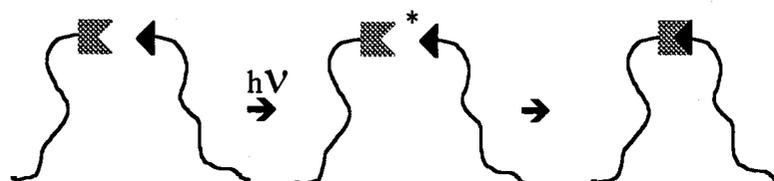


Figure 2. Rencontre d'un centre réactif et d'un groupement partenaire.
Formation d'un pontage après irradiation.

La photochimie est riche en procédés de réticulation entre chaînes de polymère. Nous ne pouvons pas a priori choisir un système parmi d'autres. C'est pourquoi nous allons exposer dans les paragraphes suivants les méthodes existantes en matière de photoréticulation.

2. Photoréticulation : différents procédés possibles.

La photopolymérisation est l'utilisation d'un rayonnement lumineux ou électromagnétique pour induire la polymérisation de monomères fonctionnels, d'oligomères ou de polymères (6-8). L'énergie absorbée par le système est utilisée pour créer de nouveaux liens entre les molécules. La photoréticulation peut être menée en utilisant des photoamorceurs, des agents de réticulation et des polymères photoréticulables intrinsèquement. Après avoir exposé ces différentes méthodes, nous récapitulerons les alternatives retenues pour résoudre notre cas particulier.

2.1. Photopolymérisation réticulante.

La polymérisation de monomères monofonctionnels en présence de monomères polyfonctionnels permet une réticulation entre chaînes et conduit à l'obtention d'un réseau tridimensionnel.

Pour déclencher une réaction de réticulation, il est nécessaire d'utiliser un amorceur photoactivable. Celui-ci absorbe l'énergie lumineuse dans le domaine UV-visible (250-450 nm). L'absorption lumineuse par le photoamorceur implique que le spectre d'émission de la source d'irradiation recouvre, même partiellement, la bande d'absorption de la molécule photosensible. A cette condition, le

photoamorceur va se trouver à son état excité (8). La durée de vie de l'état excité est très courte (moins de 10^{-6} seconde). Le photoamorceur excité rencontre alors deux alternatives pendant ce laps de temps : soit il revient à son état initial, soit il conduit à la formation de centres réactifs, comme des radicaux ou des cations. Ces produits vont alors induire une réaction de polymérisation. L'utilisation de monomères monofonctionnels conduira à l'obtention d'une chaîne linéaire, tandis que les monomères multifonctionnels permettront d'obtenir un réseau tridimensionnel. La photopolymérisation d'oligomères ou de polymères multifonctionnels est qualifiée de réticulante (9).

Les photopolymérisations radicalaires menées sous atmosphère normale conduisent au phénomène d'inhibition par l'oxygène de l'air. En effet, le photoamorceur à l'état excité peut aussi réagir avec une molécule O_2 pour conduire à la formation d'un radical peroxyde peu efficace pour amorcer une réaction de polymérisation. Ce problème d'inhibition par l'oxygène de l'air est surtout présent à l'interface air/revêtement si on choisit de travailler en atmosphère naturelle. Il est conseillé d'utiliser une source lumineuse intense couplée à une forte concentration en photoamorceurs pour diminuer l'influence négative de l'oxygène. Cependant, le taux élevé en molécules photosensibles, qui va induire une forte absorption de l'énergie lumineuse dans les couches superficielles, va nuire à la pénétration de l'énergie lumineuse dans les couches profondes du substrat. Cet effet peut être minimisé en utilisant des photoamorceurs possédant deux bandes d'absorption distinctes, l'une étant beaucoup plus faible que l'autre. La bande d'absorption la plus faible sera rendue responsable des réactions intervenant dans les couches les plus profondes, car elle n'induirait pas de saturation dans les couches superficielles du substrat.

2.1.1. Photoréticulation par voie cationique.

La première application commerciale de la voie cationique a été la photopolymérisation de monomères et d'oligomères porteurs de fonctions époxydes (10-11). Les photoamorceurs utilisés sont des sels d'onium qui, lorsqu'ils sont photolysés, conduisent à la formation d'acides de Lewis (12). En réagissant avec des donneurs d'hydrogène du milieu, ces acides de Lewis induisent la production d'acides forts de Brønsted qui vont amorcer la réaction de polymérisation des fonctions époxydes (13).

Quand le milieu est pauvre en réactifs nucléophiles, la faible probabilité des réactions de terminaisons de ces systèmes permet à la réaction de continuer

après extinction de la source d'irradiation, ce qui n'est pas observé pour la voie radicalaire (sauf dans le cas de radicaux piégés dans les milieux dont la viscosité augmente de façon trop importante au cours de la réaction). Ce phénomène est attribué à la longue durée de vie des centres actifs rendus responsables de la propagation. D'autre part, il faut souligner la relative insensibilité à l'oxygène de l'air de la voie cationique.

La réticulation de polydiènes époxydés (14) a déjà été largement étudiée au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille I (15). Le photoamorceur utilisé était un sel de triarylsulfonium qui est plus stable thermiquement que les sels de diaryliodonium (16). Le mécanisme de photolyse de cet amorceur est décrit ci-dessous.

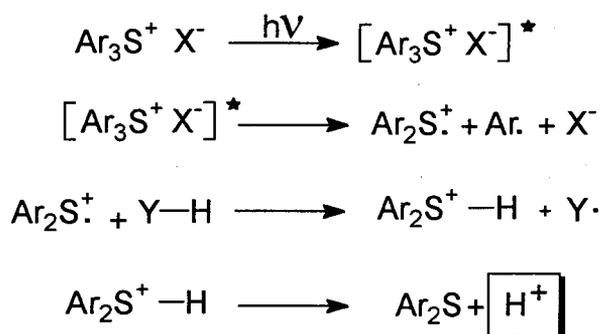


Figure 3. Photolyse d'un sel de triarylsulfonium.
Y-H est un donneur d'hydrogène du milieu.

L'ouverture des cycles époxydes se fait comme suit :

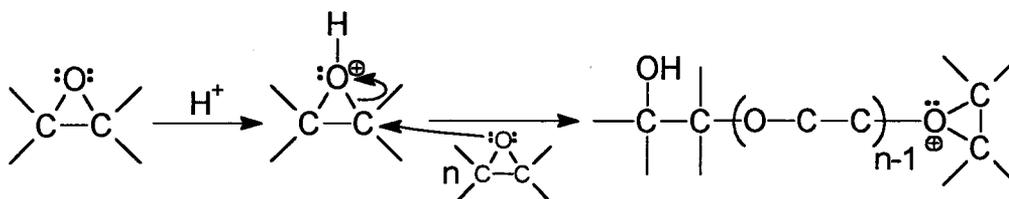


Figure 4. Ouverture d'un cycle époxyde par voie cationique.

Il est parfois conseillé d'utiliser un photosensibilisateur avec les sels d'onium. Le photosensibilisateur absorbe l'énergie lumineuse à des longueurs d'onde plus décalées vers le visible, puis opère un transfert d'énergie vers le sel d'onium qui se trouve à son tour excité.

2.1.2. Photoréticulation par voie radicalaire.

Les photoamorceurs pour polymérisation par voie radicalaire (7,17) réagissent généralement sur le principe d'une coupure intramoléculaire (type I) – et notamment un clivage en position α d'un groupement cétone aromatique, ou par arrachement d'un atome d'hydrogène sur un donneur d'hydrogène (type II).

2.1.2.1. Photoamorceurs de type I.

Les éthers de benzoïne (18) représentent la première grande classe de ce type de photoamorceurs utilisés pour la réticulation sous rayonnement UV. Ils subissent une coupure intramoléculaire pour conduire à des radicaux benzoyle et éther.

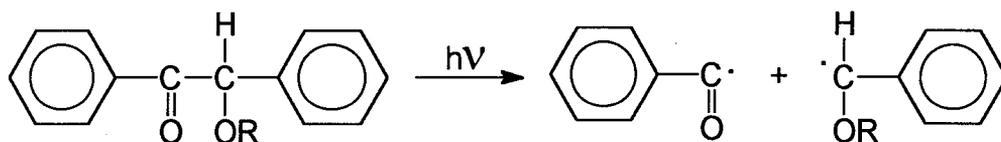
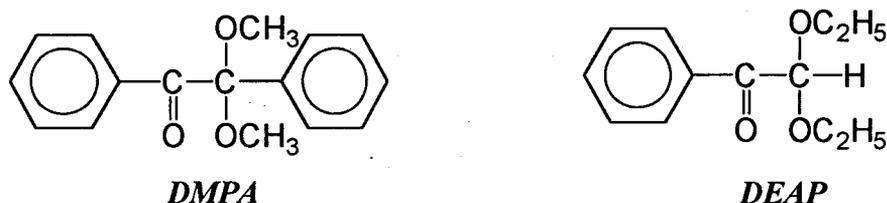


Figure 5. Photolyse d'un éther de benzoïne.

Aux faibles concentrations en radicaux et fortes concentrations en monomères (acrylates et méthacrylates), les deux radicaux issus du clivage montrent un efficacité voisine comme amorceurs de polymérisation (19). Par contre, aux fortes concentrations en radicaux et faibles concentrations en monomères, c'est le radical benzoyle qui présente l'efficacité la plus grande. Le radical éther étant essentiellement considéré comme un agent de terminaison de chaînes.

Les éthers de benzoïne ne sont pas très stables au stockage, car ils peuvent réagir facilement avec des fonctions réactives telles que les radicaux peroxydes qui arrachent facilement le proton benzylique pour conduire finalement à la production de radicaux hydroxy $\text{HO}\cdot$ très réactifs. Cet inconvénient a conduit à la recherche de dérivés ne possédant pas d'hydrogène labile. C'est le cas pour l' α,α -diméthoxy- α -phénylacétophénone (DMPA) et la diéthoxyacétophénone (DEAP).



Ces photoamorceurs, qui possèdent le chromophore acétophénone, présentent une faible absorption dans le proche UV. Cela suffit souvent pour les films clairs, mais pose des problèmes pour les formulations pigmentées. En effet, les pigments absorbent souvent jusqu'à des longueurs d'onde proches du visible. Le spectre d'absorption de l'oxyde de titane est présenté ci-dessous.

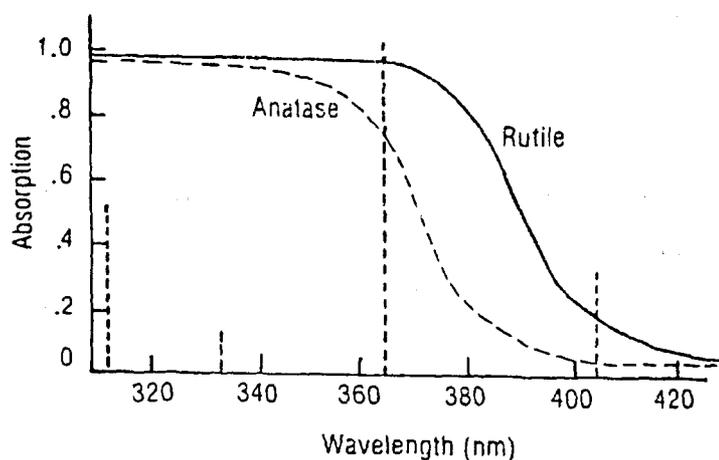
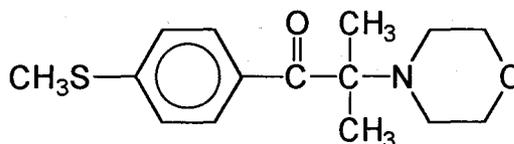


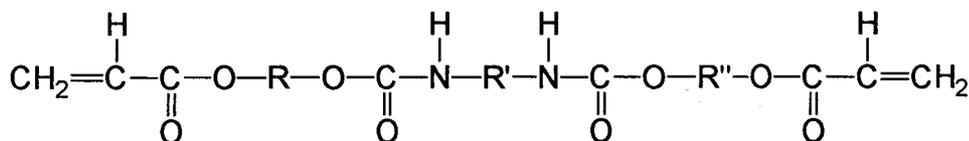
Figure 6. Spectre d'absorption de TiO_2 .

L'ajout de substituants peut conduire à déplacer la bande d'absorption des photoamorceurs vers des longueurs d'onde plus proches du visible. A titre d'exemple, citons le produit commercial Irgacure 907 qui, par la présence d'un groupement thiométhyle conjugué avec le groupe cétone, absorbe aux alentours de 310 nm alors que les photoamorceurs de type I les plus simples absorbent souvent dans la bande 240-260 nm (20).

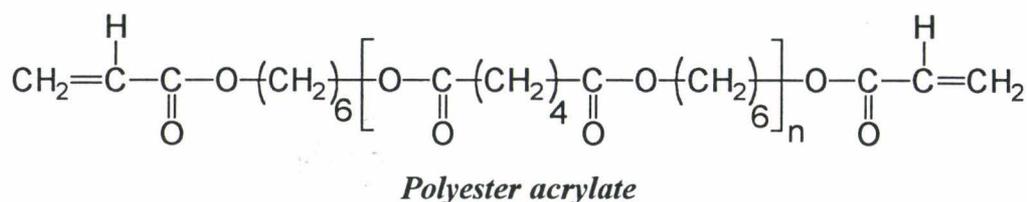


Irgacure 907

Les photoamorceurs de type I sont souvent utilisés pour induire la réticulation entre chaînes de polymère (ou de monomères) porteurs de fonctions vinyloxy. Parmi ceux-ci, on peut noter les uréthanes acrylates et les polyesters acrylates (21).



Uréthanne acrylate



2.1.2.2. Photoamorceurs de type II.

Ces générateurs de radicaux peuvent également être utilisés pour induire une réaction de pontage entre chaînes de polymère porteuses de fonctions vinyle.

A la différence des photoamorceurs de type I, qui génèrent des radicaux par coupure intramoléculaire, les générateurs de radicaux de type II réagissent avec un donneur d'hydrogène pour mener à la création de radicaux réactifs. Parmi les générateurs de radicaux de ce type, on peut citer la benzophénone, la thioxanthone et la cétone de Michler.

Les amines possédant des atomes d'hydrogène en position α de l'atome d'azote (amines tertiaires) sont d'excellents réducteurs du carbonyle triplet et lui cèdent facilement un proton (22). Le schéma de production de radicaux réactifs par un générateur de radicaux de type II couplé à une amine est représenté ci-dessous (23).

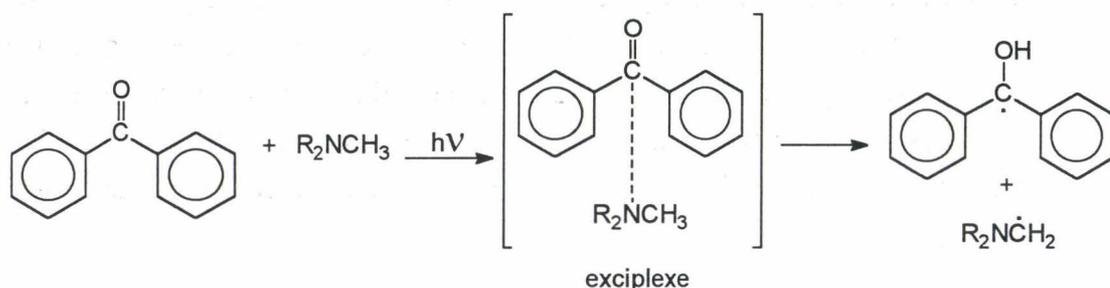


Figure 7. Formation d'un exciplexe entre une cétone aromatique excitée et une amine, suivi d'un transfert de proton.

Il se forme un exciplexe entre l'état excité de la benzophénone et l'amine, suivi d'un transfert d'hydrogène de l'amine vers la benzophénone. Deux radicaux sont ainsi formés.

Le radical cétyle formé est en général assez peu réactif et ne sera pas rendu responsable de l'amorçage. Par contre, le radical α -aminé pourra conduire par recombinaison à un pontage entre les chaînes (absence de composés insaturés). D'autre part, ces radicaux peuvent facilement interagir avec l'oxygène de l'air et ainsi diminuer le rôle négatif que ce dernier joue sur les

polymérisations.

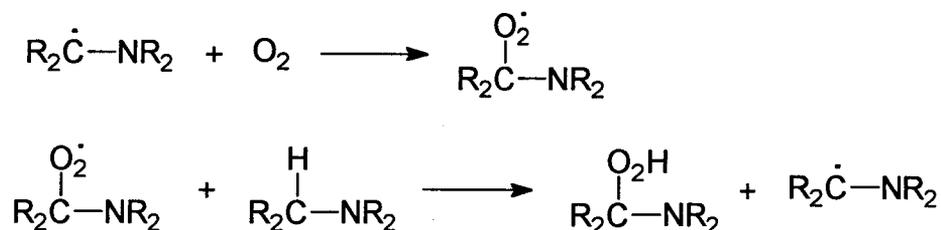
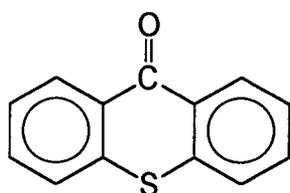


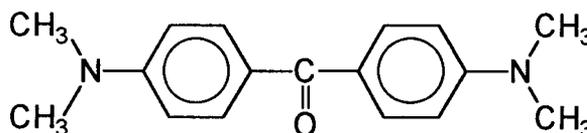
Figure 8. Interactions entre l'oxygène de l'air et des radicaux α -aminé.

En termes de probabilités, douze molécules d'oxygène peuvent ainsi être consommées en partant d'un radical réactif (24).

La thioxanthone et la cétone de Michler sont également utilisées comme générateurs de radicaux de type II.



Thioxanthone



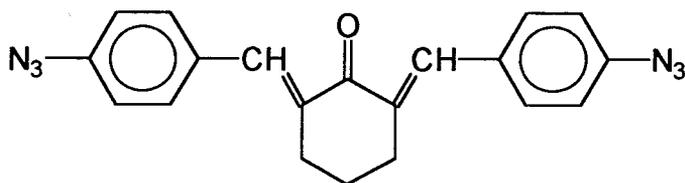
Cétone de Michler

Ces molécules sont très intéressantes car elles permettent la photoréticulation de films pigmentés. En effet, nous avons déjà vu que l'oxyde de titane absorbe dans une zone proche du visible, et qu'il est donc nécessaire d'utiliser des générateurs de radicaux absorbant au-delà de 360 nm. Ces molécules photosensibles absorbant un peu dans la bande du visible, elles possèdent une teinte jaune indésirable dans les formulations destinées à des applications comme revêtements.

2.2. Formation de pontages par utilisation d'agents de réticulation.

Ce procédé qui n'implique par un processus en chaîne est plus lent que tous les systèmes exposés dans les paragraphes précédents. Cette méthode consiste à relier entre elles deux chaînes de polymère par l'utilisation de molécules photosensibles porteuses d'au moins deux groupements chromophores.

Une classe importante de ces agents de réticulation est constituée par les bisarylazides (azides aromatiques) (17).



Bisarylazide

Lorsqu'ils sont irradiés, ces composés libèrent des molécules d'azote et conduisent à la formation de composés aryle nitrene très réactifs qui peuvent s'additionner sur une double-liaison.

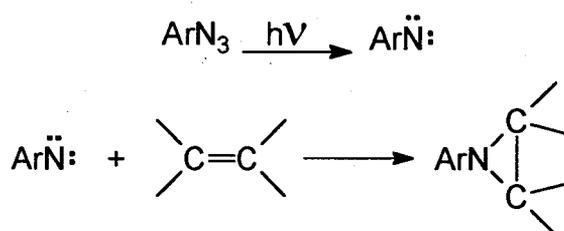


Figure 9. Addition d'un composé aryle nitrene sur une double-liaison.

La photoréticulation nécessite que les deux groupes nitrenes réagissent avec deux chaînes de polymère distinctes.

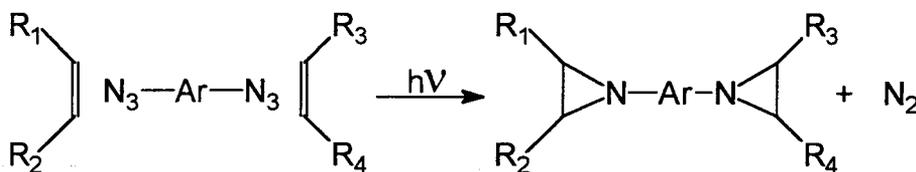
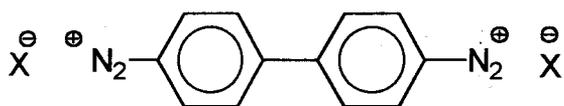


Figure 10. Création d'un pontage entre 2 molécules porteuses d'insaturations à l'aide d'un composé aryl nitrene.

Les sels de bisaryldiazonium sont également des agents de réticulation efficaces (25).



Sel de bisaryldiazonium

Il peut induire la photoréticulation de l'alcool polyvinylique par formation de pontages éther. Dans ce cas également, il est nécessaire que chaque extrémité réagisse avec une chaîne différente.

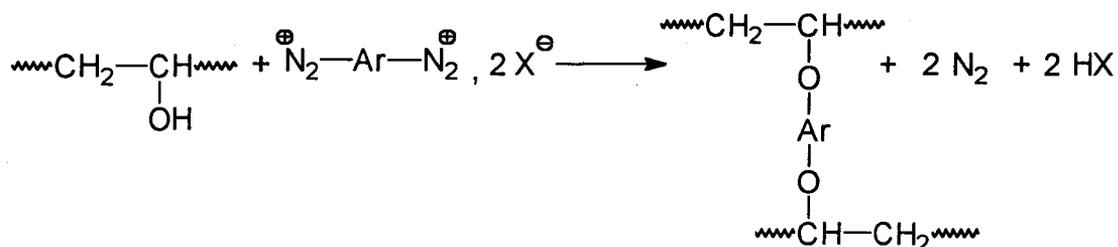


Figure 11. Photoréticulation de l'alcool polyvinylique.

Les agents de réticulation permettent donc la création de pontages covalents entre chaînes de polymère. Ces molécules réticulent avec la matrice pour donner un ensemble compact avec peu de molécules libres à la fin de la réaction de réticulation. Cependant, il est parfois nécessaire, ne serait-ce que pour des raisons de toxicité, de n'ajouter aucun additif dans le polymère à réticuler. Cela est possible avec les polymères photoréticulables intrinsèques.

2.3. Polymères photoréticulables intrinsèques.

Ces polymères particuliers possèdent des groupements chromophores au sein même de leur chaîne carbonée. Sous irradiation, les chromophores vont être excités et induiront la formation de pontages covalents.

2.3.1. Photocycloadditions.

Parmi les polymères photoréticulables, les plus simples sont ceux qui subissent une photodimérisation. Le groupe chromophore peut être inséré dans la chaîne carbonée principale ou faire partie d'une fonction pendante.

On peut citer le cas du polycinnamate de vinyle.

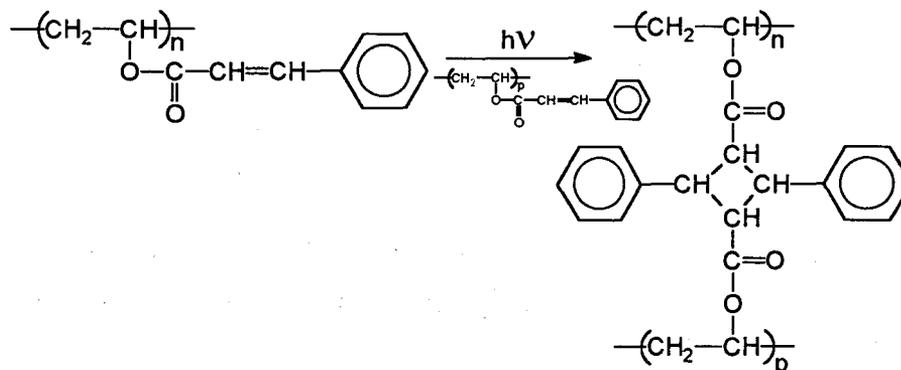


Figure 12. Dimérisation du polycinnamate de vinyle.

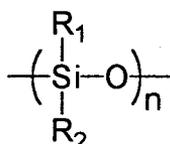
Lors du processus de dimérisation du polycinnamate de vinyle, un groupe

cinnamate photoexcité réagit avec un groupe cinnamate dans son état fondamental pour conduire à un pontage entre deux chaînes.

2.3.2. Réactions de type II.

Il peut être également très intéressant d'introduire des groupements cétones aromatiques sur des chaînes pendantes de polymères. Plusieurs travaux de ce type ont déjà été menés au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille I.

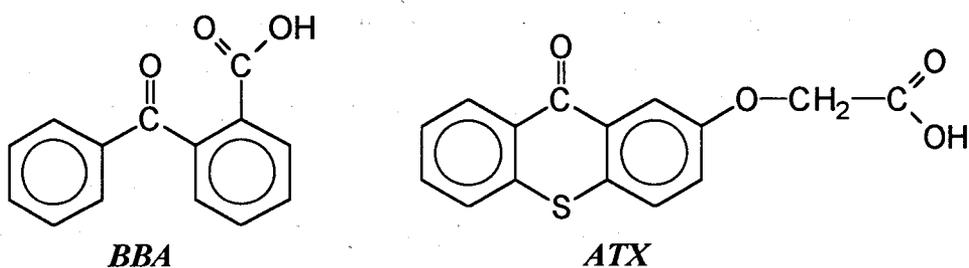
Une partie de ces travaux a concerné la modification de polysiloxanes afin d'obtenir des composés photoamorces.



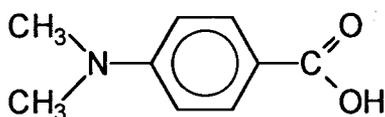
Polysiloxane

Pour cela, Pouliquen (26) a fonctionnalisé des polysiloxanes en faisant appel à la réaction époxy-carboxy qui permet d'envisager la fixation d'une grande variété d'acides carboxyliques pouvant apporter des groupes réactifs différents.

Afin de fixer des groupes chromophores benzophénone et thioxanthone, l'acide 2-benzoyl benzoïque (BBA) et l'acide (thioxanthonyl-2)-oxy acétique (ATX) ont été utilisés.



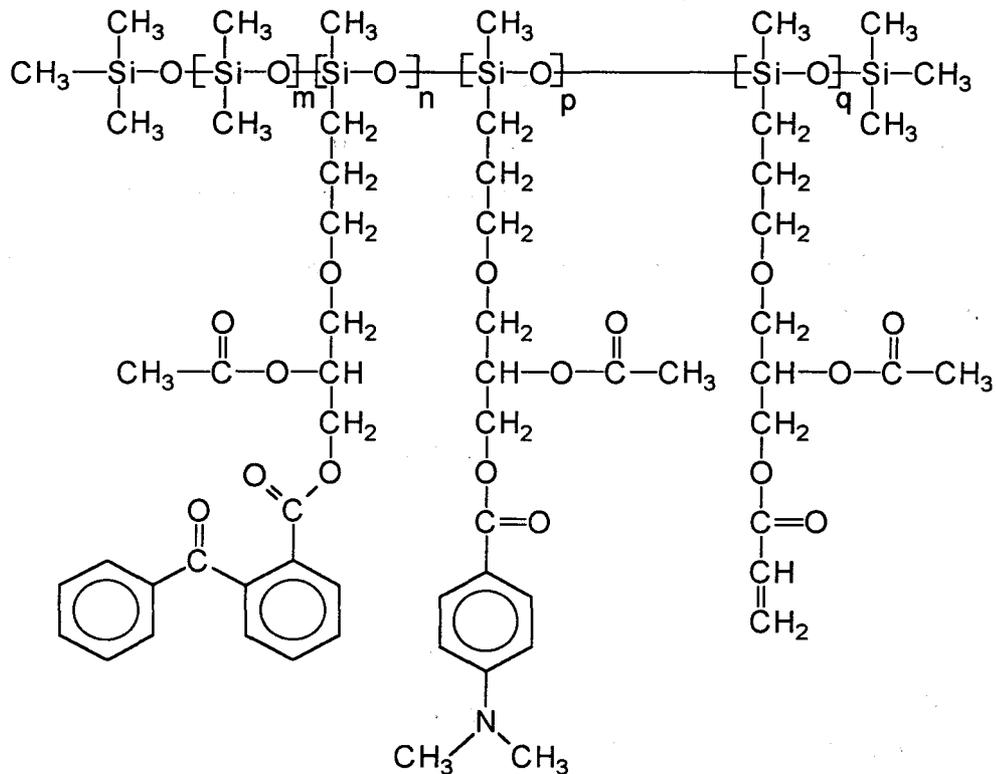
Les générateurs de radicaux de type II nécessitent un co-amorceur (donneur d'hydrogène), un dérivé de l'acide N,N-diméthylamino benzoïque a été utilisé.



Acide N,N-diméthylamino benzoïque

Des insaturations ont également été ajoutées sur les chaînes pendantes

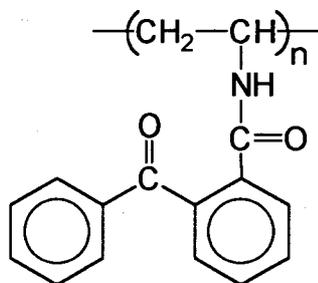
pour conduire à la molécule photosensible suivante.



Polysiloxane photoamorceur

Ces polysiloxanes modifiés sont utilisés comme photoamorceurs. Mais sous irradiation, ils conduisent également à la formation de pontages entre chaînes de polymère. C'est pourquoi nous les avons cités dans cette section.

Une autre voie a également été étudiée par El Achari (27). Il a effectué la modification de copolymères de la vinylamine en y greffant des groupes photosensibles pendants qui rendent ces copolymères photoréticulables sous l'action d'un rayonnement UV. Les polymères ont été synthétisés par modification d'Hofmann en utilisant leurs fonctions amines comme sites de greffage devant réagir aisément avec des électrophiles fonctionnels. Il a ainsi fixé un composé carbonylé aromatique dérivé de la benzophénone.



**Modification d'un copolymère de la vinylamine
après greffage d'un groupement chromophore.**

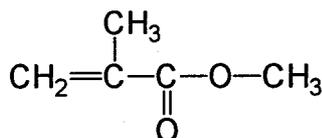
L'introduction de groupements chromophores dans des chaînes pendantes de polymères a permis de mettre en évidence l'efficacité de tels systèmes comme polymères photoréticulables. Dans la suite de nos travaux, nous verrons que nous pourrions adapter ce principe à nos latex afin de les rendre photosensibles. Cependant, d'autres voies ont également été envisagées.

3. Alternatives retenues pour rendre un latex photoréticulable.

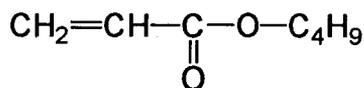
Notre but est de relier entre elles des particules de polymère dans un film de latex coalescé afin d'améliorer la cohésion interparticulaire sous l'effet d'une irradiation UV. Ce processus permettra d'obtenir un latex photoréticulable et conduira à l'obtention de peintures séchables superficiellement sous rayonnement ultraviolet naturel (soleil) ou artificiel (sources industrielles).

3.1. Approche du problème. Choix des voies à exploiter.

Après discussion avec la société Elf Atochem, il est apparu que la partie organique de ces latex serait à base des monomères suivants : méthacrylate de méthyle (MAM) et acrylate de butyle (ABu).



Méthacrylate de méthyle (= MAM). $T_g = +105\text{ }^\circ\text{C}$

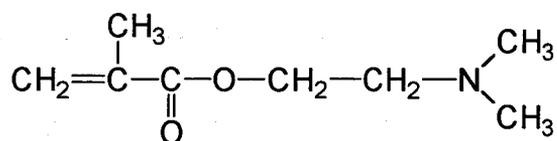


Acrylate de butyle (= ABu). Tg = - 54 °C

L'utilisation de ces deux monomères permettra de fixer la température de transition vitreuse Tg du polymère final à une valeur très basse (entre -20 °C et - 40 °C). Cependant, après polymérisation en émulsion pour conduire au latex, ces monomères ne sont plus réactifs puisque leur fonction insaturée a été consommée au cours de la réaction.

Afin de permettre une réaction de réticulation entre les particules de polymère, il a donc été nécessaire d'utiliser un troisième monomère porteur d'une fonction méthacrylate, et possédant également une fonction réactive qui permettra d'induire des pontages lorsque le film de latex coalescé sera irradié.

L'utilisation d'une cétone aromatique jouant le rôle de générateur de radicaux paraît être un choix judicieux. En effet, ce système nécessite l'emploi d'un donneur d'hydrogène et il existe des produits commerciaux possédant la double fonctionnalité méthacrylate et fonction amine. C'est le cas du méthacrylate de diméthylaminoéthyle, ou MADAME.



Méthacrylate de diméthylaminoéthyle (= MADAME)

Le chromophore cétone aromatique pourrait être lui aussi incorporé dans la chaîne de polymère. Cependant, nous avons vu que cette méthode – qui a déjà fait l'objet de travaux publiés – conduirait à des systèmes complexes. Il a donc été décidé d'utiliser un latex MAM/ABu/MADAME en conjonction avec une cétone aromatique libre dispersée dans le milieu hétérogène.

D'autre part, nous avons songé qu'il serait intéressant d'ajouter dans le milieu une source de fonctions insaturées qui permettrait l'amélioration des réactions de réticulation. Cette source d'insaturations pourrait être incorporée au polymère ou, comme la cétone aromatique, être dispersée dans le latex sous forme de molécule libre.

Plusieurs alternatives ont alors été dégagées. Il était désormais clair que nous devrions utiliser une cétone aromatique couplée à un donneur d'hydrogène

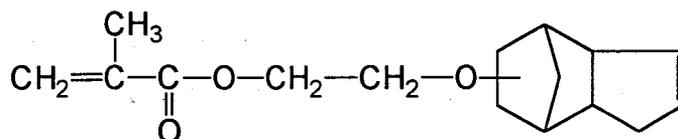
(amine) et à une source de fonctions insaturées. Mais quelles fonctions fallait-il incorporer dans le polymère, et lesquelles laisser à l'état libre, dispersées dans le latex ?

Trois possibilités simples ont été envisagées :

1) Incorporer la cétone aromatique dans le polymère et ajouter l'amine et les fonctions insaturées à l'état libre.

2) Incorporer la fonction amine dans le polymère (via le MADAME) et incorporer la cétone aromatique et la source d'insaturations à l'état libre.

3) Incorporer les fonctions insaturées dans le polymère et ajouter la cétone aromatique et l'amine à l'état libre. Cette troisième possibilité est envisageable car il existe des produits commerciaux porteurs de fonctions insaturées et de fonctions méthacrylates. C'est le cas du méthacrylate de dicyclopentényloxyéthyle (ou DCPOEMA).



méthacrylate de dicyclopentényloxyéthyle (= DCPOEMA)

La première méthode, qui consiste à incorporer le chromophore dans la chaîne a déjà été étudiée au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille I (26-27). Nous avons donc préféré privilégier les deux autres approches.

Bien entendu, il aurait été possible de combiner plusieurs possibilités, comme incorporer la fonction amine et la fonction insaturée dans le terpolymère. Cependant, nous avons voulu partir de modèles simples en incorporant un seul monomère réactif à la fois dans le polymère.

Dans un premier temps, nous avons donc préparé des latex MAM/ABu/MADAME auxquels nous avons ajouté une cétone aromatique et une fonction insaturée à l'état libre.

Dans un second temps, nous avons synthétisé des latex MAM/ABu/DCPOEMA auxquels ont été ajoutées une cétone aromatique et une source d'amines.

Ces deux types de systèmes peuvent réticuler selon un mécanisme

réactionnel de type II. Cependant, dans le cas du latex MAM/ABu/DCPOEMA porteur de fonctions insaturées, il nous a paru judicieux de vérifier l'efficacité d'un mécanisme de type I qui donne souvent de bons résultats avec les double-liaisons réactives (28-29).

3.2. Choix des générateurs de radicaux.

Un latex étant une dispersion de particules de polymère organique dans une phase aqueuse, il est hétérogène par nature. Cette particularité conduit à une nouvelle interrogation : les générateurs de radicaux utilisés pourront être choisis organosolubles (compatibilité avec les particules de polymère organique) ou hydrosolubles (dispersion aisée dans la phase aqueuse). Cette étude est décrite dans le chapitre 3, "Essais photochimiques". Il nous a donc fallu faire, a priori, un choix parmi les générateurs de radicaux que nous pourrions utiliser pour mener à bien nos investigations.

Nous avons choisi de ne présenter que des générateurs de radicaux absorbant dans le domaine ultraviolet. En effet, il est nécessaire de rappeler que le latex final devra être apte à photoréticuler sous UV. D'autre part, la lumière naturelle, qui pourra être une source d'irradiation lors de l'application des latex aux peintures, est émise de façon non-négligeable dans cette plage de longueurs d'onde.

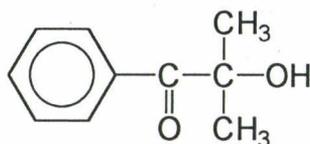
D'autre part, nous avons classé les générateurs de radicaux en deux grandes familles: les composés organosolubles d'une part, et les composés hydrosolubles d'autre part. Dans chacune de ces catégories est faite la distinction entre générateurs de radicaux de types I et II.

Pour chaque générateur de radicaux décrit, nous proposons le spectre d'absorption correspondant. Les générateurs de radicaux hydrosolubles ont été dissous dans l'eau distillée et les générateurs de radicaux organosolubles ont été dissous dans le méthanol.

3.2.1. Générateurs de radicaux organosolubles.

3.2.1.1. Organosolubles de type I.

3.2.1.1.1. Darocur 1173.



*Darocur 1173, organosoluble de type I
(2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one)*

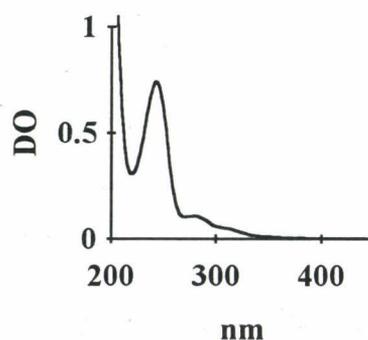
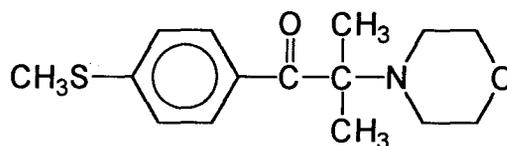


Figure 13. Spectre d'absorption du Darocur 1173 dans MeOH. $c = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. $l = 1 \text{ mm}$.

Le Darocur 1173 (30) est un générateur de radicaux liquide quasi-incolore commercialisé par Merck. Il n'est pas soluble dans l'eau, mais dans la plupart des solvants organiques. Il n'apporte pas de jaunissement aux revêtements. Le pourcentage conseillé dans les formulations varie entre 0.5 et 5 %. La littérature propose quelques exemples où le Darocur 1173 donne des résultats satisfaisants comme générateur de radicaux pour dispersions aqueuses destinées aux revêtements (31). Cependant, il est à noter qu'une température excessive ou une exposition trop prolongée à un rayonnement ultraviolet peuvent provoquer des pertes de ce produit avec l'évaporation de l'eau. Un séchage des films sous un courant d'air chaud trop violent peut avoir les mêmes conséquences.

3.2.1.1.2. Irgacure 907.



Irgacure 907, organosoluble de type I
(2-méthyl-1-[4-(méthylthio)phényl]-2-morpholino-propan-1-one)

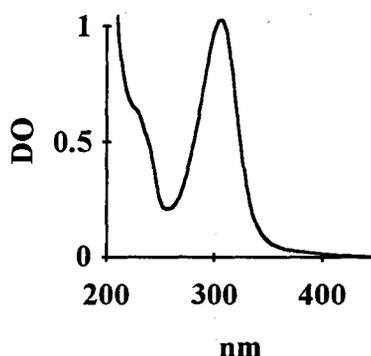


Figure 14. Spectre d'absorption du Irgacure 907 dans MeOH. $c = 0.1 \text{ g.l}^{-1}$. $l = 1 \text{ mm}$.

Dans les systèmes pigmentés, il est nécessaire que le générateur de radicaux possède un coefficient d'extinction molaire élevé afin de concourir efficacement avec les autres composés du système susceptibles d'absorber le rayonnement incident (pigment TiO_2 des peintures) (32). Au milieu des années 80 est apparue une nouvelle classe de produits générant des radicaux par clivage en α d'une fonction carbonyle qui répondaient à ce besoin (20,33). L'Irgacure 907, du fait de facteurs stériques et de substitutions alkyle appropriées, prévient une éventuelle réaction d'arrachement d'hydrogène et conduit ainsi à une photo-décomposition par scission en α (34). Le pourcentage conseillé de l'Irgacure 907 est de 1 à 8 %. D'autre part, se présentant sous la forme d'une poudre beige clair, nous l'avons dissous dans le minimum de THF avant de l'introduire dans nos formulations à base de latex.

3.2.1.2. Organosolubles de type II.

3.2.1.2.1. Benzophénone.

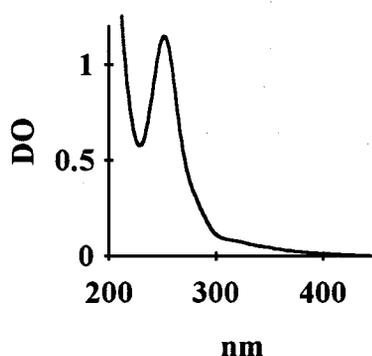
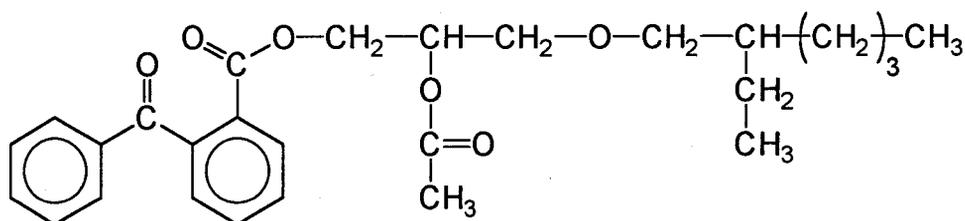


Figure 15. Spectre d'absorption de la benzophénone dans MeOH. $c = 0.1 \text{ g.l}^{-1}$. $l = 1 \text{ mm}$.

La benzophénone est, avec la thioxanthone, le générateur de type II le plus simple. Son utilisation dans les formulations organiques ne pose aucun problème (23). Par contre, son état cristallisé à température ambiante, ainsi que son hydrophobie élevée, la rendent peu pratique avec les milieux latex (35). Il en est de même pour la thioxanthone.

3.2.1.2.2. EHGE-BBA.



*EHGE-BBA, organosoluble de type II
(éthylhexylglycidyl éther modifié par l'acide 2-benzoyl benzoïque)*

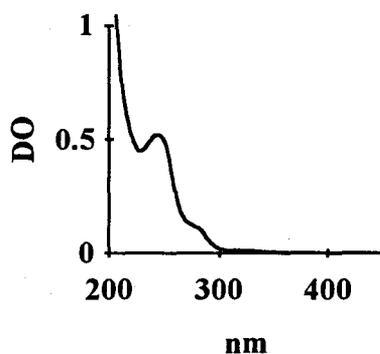


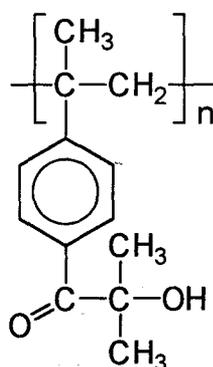
Figure 16. Spectre d'absorption du EHGE-BBA dans MeOH. $c = 0.1 \text{ g.l}^{-1}$. $l = 1 \text{ mm}$.

Nous avons vu que la benzophénone, par son état cristallisé à température ambiante pouvait conduire à des problèmes d'utilisation dans les dispersions aqueuses. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser le EHGE-BBA qui se présente à l'état liquide à température ambiante (26). Cette différence est due à la présence d'une chaîne alkyle ramifiée sur un des noyaux phényle.

3.2.2. Générateurs de radicaux hydrosolubles.

3.2.2.1. "Hydrosoluble" de type I.

3.2.2.1.1. Esacure Kip Water Emulsion.



Esacure Kip Water Emulsion, "hydrosoluble" de type I ($n=2$)

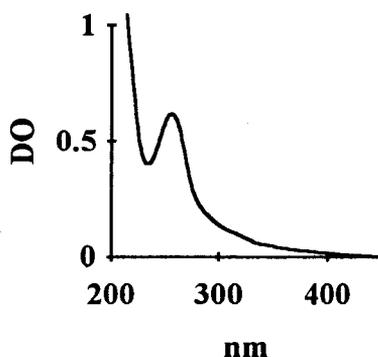
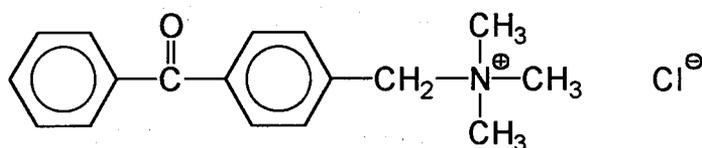


Figure 17. Spectre d'absorption du Esacure Emulsion dans l'eau distillée.
 $c = 0.1 \text{ g.l}^{-1}$, $l = 1 \text{ mm}$.

Ce produit fait partie des dérivés d'hydroxyacétophénone qui conduisent à un jaunissement très faible des revêtements et sont efficaces dans les systèmes réticulables sous rayonnement ultraviolet à base d'acrylates. Les acétophénones oligomériques apportent de nouvelles caractéristiques, parmi lesquelles une utilisation possible dans les dispersions aqueuses à base d'acrylates (36). Ce générateur de radicaux pourrait convenir aux dispersions aqueuses du fait de sa masse molaire élevée réduisant les risques de perte de substance active par évaporation lors du séchage des films. L'Esacure Kip Water Emulsion se présente sous la forme d'une émulsion aqueuse comportant 32 % massiques de produit photosensible. Ce générateur de radicaux n'est pas un vrai type I hydrosoluble. Cependant, la molécule photosensible, bien que non-hydrosoluble, peut être facilement utilisée dans un milieu hétérogène comme les latex. La dispersion permet de placer facilement le générateur de radicaux entre les particules de polymère.

3.2.2.2. Hydrosolubles de type II.

3.2.2.2.1. BTC.



BTC, hydrosoluble de type II
 (chlorure de (4-benzoylbenzyl) triméthylammonium)

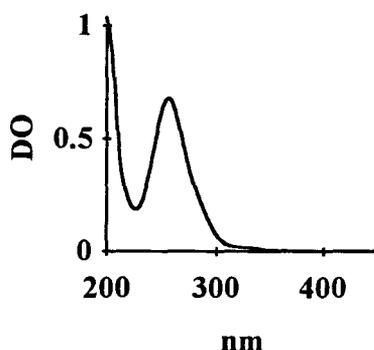
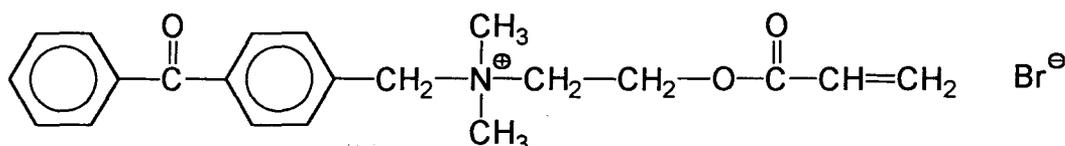


Figure 18. Spectre d'absorption du BTC dans l'eau distillée. $c = 0.1 \text{ g.l}^{-1}$, $l = 1 \text{ mm}$.

Du fait du grand potentiel offert par la photopolymérisation en milieu hétérogène (émulsions aqueuses), les générateurs de radicaux porteurs de groupements hydrophiles ont été développés en couplant un groupement ionique à un fragment hydrophobe qui présentait une activité photochimique élevée dans les milieux organiques homogènes (37-38). La plupart des générateurs de radicaux utilisés dans les milieux hétérogènes conduisent à la production de radicaux via un processus de photoréduction (cétones aromatiques en présence d'un composé riche en électrons, comme une amine) (3). Les dérivés hydrosolubles de la benzophénone ont leur maximum d'absorption UV entre 200 et 350 nm. Le caractère cationique du BTC dépend du groupe ammonium quaternaire qui lui est associé, lié au chromophore par un groupe méthylène, ce qui fait que l'absorption UV du chromophore est pratiquement indépendante du groupe ionique hydrophile. De ce fait, le comportement photochimique de ce produit ressemble à son homologue insoluble dans l'eau, la benzophénone (39). La concentration conseillée en BTC dans une formulation varie entre 0.1 et 4 % massiques. D'autre part, l'utilisation d'un donneur d'hydrogène est nécessaire.

3.2.2.2.2. ABQ.



ABQ, hydrosoluble de type II
(bromure de (2-acryloyloxyéthyl)(4-benzoylbenzyl)diméthylammonium)

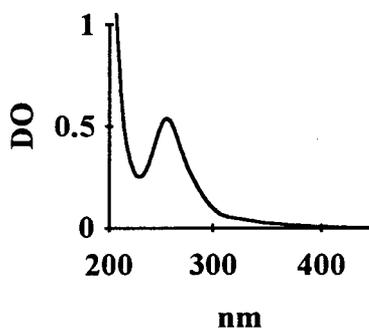
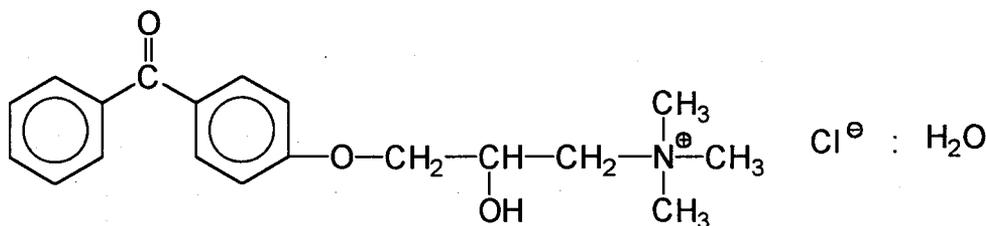


Figure 19. Spectre d'absorption du ABQ dans l'eau distillée. $c = 0.1 \text{ g.l}^{-1}$. $l = 1 \text{ mm}$.

L'ABQ est un générateur de radicaux hydrosoluble copolymérisable. Le groupe vinyle terminal permet la copolymérisation de l'ABQ avec d'autres constituants de la formulation possédant un groupement réactif (38). Le principal avantage de ce générateur de radicaux est son très faible taux de relargage après réticulation. Son spectre d'absorption étant similaire à celui du BTC, il peut être considéré comme un dérivé copolymérisable de ce dernier.

3.2.2.2.3. BPQ.



BPQ, hydrosoluble de type II
 (chlorure de 2-hydroxy-3-(4-benzoylphénoxy)-
 -N,N,N-triméthyl-1-propanaminium monohydraté)

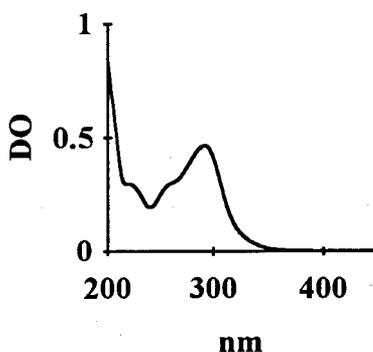
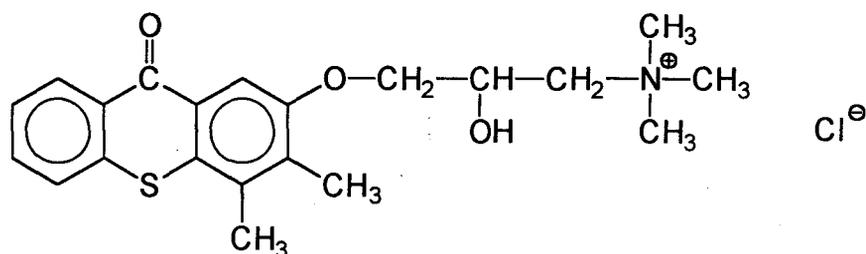


Figure 20. Spectre d'absorption du BPQ dans l'eau distillée. $c = 0.1 \text{ g.l}^{-1}$. $l = 1 \text{ mm}$.

Le BPQ est un autre dérivé hydrosoluble de la benzophénone. Il se différencie du BTC par sa bande d'absorption plus décalée vers le domaine visible, ce qui le rend très attrayant pour les formulations pigmentées (38-39).

3.2.2.2.4. QTX.



QTX, hydrosoluble de type II
 (chlorure de 2-hydroxy-3-(3,4 diméthyl-9-oxo-9H-thioxanthèn-2-yloxy)
 -N,N,N-triméthyl-1-propanaminium)

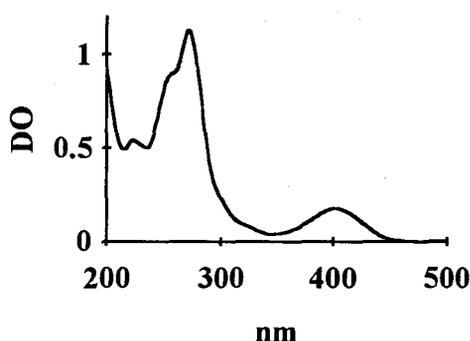


Figure 21. Spectre d'absorption du QTX dans l'eau distillée. $c = 0.1 \text{ g.l}^{-1}$. $l = 1 \text{ mm}$.

Certains domaines d'applications, comme les milieux pigmentés, nécessitent l'utilisation de générateurs de radicaux qui possèdent un maximum d'absorption déplacé jusqu'à 400 nm. On utilise alors les dérivés hydrosolubles de thioxanthone (39-40). Le spectre d'absorption du QTX étant similaire à celui de la 2-méthoxy thioxanthone, il peut être considéré comme un dérivé hydrosoluble de ce produit (37). La bande d'absorption vers 400 nm du QTX lui confère une couleur jaune indésirable dans les formulations destinées aux revêtements. Cependant, nous avons testé son efficacité avec nos latex. Les pourcentages suggérés pour l'utilisation dans des formulations photosensibles varient entre 0.5 et 4 % massiques. Tout comme les autres générateurs de radicaux de type II, le QTX nécessite la présence de donneurs d'hydrogène dans le milieu réactionnel.

Il est à noter que les générateurs de radicaux BTC, ABQ, BPQ et QTX se présentant sous la forme de poudres, ils ont été dissous dans le minimum d'eau distillée avant de les incorporer dans les formulations à base de latex.

4. DEMARCHE DE L'ETUDE.

Nous venons d'exposer les méthodes qui nous permettront d'obtenir des réactions de réticulation entre particules de polymère d'un film de latex coalescé. Ce latex est destiné à l'utilisation dans des applications valorisées comme peintures photoréticulables en surface.

4.1. Simplification de la formulation finale.

Le système final, la peinture, est un milieu très complexe où se côtoient des particules de polymère, des charges (comme l'oxyde de titane) et de nombreux additifs. Il serait difficile de commencer une étude de photoréactivité sur un tel milieu.

Notre démarche a donc été de partir d'un modèle simple, puis de le compliquer étape par étape afin d'aboutir aux formulations les plus complexes.

Notre point de départ a été l'étude de la photoréactivité de films organiques homogènes. Des polymères porteurs de fonctions réactives ont été synthétisés, puis formulés afin de les rendre sensibles à un rayonnement UV.

Après avoir exploité les diverses facettes de ce modèle simple, nous avons adapté les conclusions issues de cette première étape au milieu hétérogène latex. La présence de deux phases a singulièrement compliqué le modèle de base.

Enfin, le latex a été utilisé dans des applications comme peintures. La photoréactivité superficielle de ces revêtements a été mesurée en termes de résistance à la salissure.

4.2. Systèmes photochimiques testés.

Dans un premier temps, au cours de la phase modèle la plus simple (polymères organiques homogènes), nous avons testé deux systèmes réactionnels.

La première méthode a été de synthétiser des polymères porteurs d'une fonction amine (MADAME). Une cétone aromatique organosoluble et une source d'insaturations ont été ajoutées à l'état libre dans les formulations destinées à être réticulées sous UV. Nous avons ainsi testé la validité du système réactif de type II avec les terpolymères MAM/ABu/MADAME.

La seconde approche a été de synthétiser des terpolymères porteurs de

fonctions insaturées (DCPOEMA). Deux voies ont alors été exploitées. Nous avons vérifié l'aptitude à la photoréticulation de ce terpolymère via le système de type I en utilisant des photoamorceurs subissant une césure intramoléculaire. En effet, cette méthode est susceptible de donner de bons résultats avec les polymères possédant des groupes pendants insaturés. La seconde voie suivie a été de prouver l'efficacité du système de type II en formulant le terpolymère MAM/ABu/DCPOEMA avec une cétone aromatique organosoluble et une amine libre.

Lors du passage des systèmes organiques homogènes vers les latex, nous avons exclusivement étudié les systèmes MAM/ABu/DCPOEMA. En effet, l'absence de travaux fondamentaux et de brevets sur les applications utilisant ces systèmes nous a incité à entreprendre cette étude mettant en oeuvre ce monomère commercial qui paraît offrir un potentiel prometteur. La photoréactivité des latex à base de DCPOEMA a été testée selon les systèmes réactifs de types I et II.

Enfin, nous avons appliqué aux systèmes complexes peintures les conclusions tirées des études précédentes. En particulier, nous n'avons utilisé que des générateurs de radicaux de type II.

Le second chapitre de ce mémoire sera consacré à la synthèse et à la caractérisation des polymères et latex préparés au cours de notre étude.

Le troisième chapitre concernera tous les essais photochimiques effectués en milieu organique homogène et en milieu hétérogène latex.

Enfin, le quatrième chapitre sera exclusivement dédié aux formulations de peintures et aux tests réalisés afin de déterminer leur aptitude de résistance à la salissure.

5. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1.

- (1) HILL T. B., HILL D., US patent n° 3.320.198, DuPont de Nemours USA (1967).
- (2) TAGAKI M., YOSHIMURA T., YAMANO Y., US patent n° 0.355.032, National Starch and Chemical Corporation, Bridgewater-New Jersey-USA (1990).
- (3) LOUGNOT D. J., FOUASSIER J. P., Makromol. Chem., Makromol. Symp., 31, 41-62 (1990)
- (4) GUYOT A., CANSELL F., CAVAILLE J. Y., CHEVALIER Y., DOBLER F., CRAILLAT C., GUILLOT J., HENRY M., HIDALGO M., HOLL Y., LAMBLA M. MURA J. L., PEREZ J., PICHOT C., PITH T., RIESS J., RIOS L., J. Chim. Phys., 89, 745-797 (1992)
- (5) VAN TENT A., NIJENHUIS K. T., Progress in Organic Coatings, 20, 459-470 (1992)
- (6) PAPPAS P. S., "Photopolymerization", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, WILEY & Sons Ed., New-York, 11, 186-212 (1985)
- (7) PAPPAS P. S., "UV curing : Science and technology", vol. 2, Technology Marketing Corporation, Norwalk Connecticut USA (1985)
- (8) PAPPAS P. S., "UV curing : Science and technology", vol. 1, Technology Marketing Corporation, Norwalk Connecticut USA (1978)
- (9) TAZUKE S., "Photocrosslinking of polymers", Developments in Polymer Photochemistry - 3, ALLEN N. S. Ed., Applied Science Publishers London, 53-83 (1982)
- (10) KUHL J., Double liaison Chimie des peintures, 361, 29-33 (1985)
- (11) WATT W. R., "UV curing of epoxides by cationic polymerization", UV curing : science and technology, PAPPAS P. S. Ed., Norwalk Connecticut USA, vol. 2, 247-282 (1978)

- (12) CRIVELLO J. V., "Photoinitiated cationic polymerization", UV curing : science and technology, PAPPAS P. S. Ed., Technology Marketing Corporation, Norwalk Connecticut USA, vol. 1, 24-77 (1978)
- (13) McKEAN D. R., *J. Polym. Sci. Part A*, 29, 309-316 (1991)
- (14) TATE D. P., "Butadiene polymers", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, WILEY & Sons Ed., New-York, 2, 537-590 (1986)
- (15) ROUSSEAU P., Communication orale, JEPO XXI Saint-Léonard des Bois, 20-24 septembre 1993
- (16) BUSH R. W., *J. Rad. Curing*, 7 (2), 20 (1980)
- (17) GATECHAIR L. R., *J. Rad. Curing*, 10 (3), 4 (1983)
- (18) HUTCHISON J., LEDWITH A., *Polymer*, 14, 405-408 (1973)
- (19) PAPPAS P. S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 20, 2643 (1982)
- (20) MISEV L., *Radtech Asia 91*, 404-410 (1991)
- (21) DECKER C., MOUSSA K., *Radtech Asia 91*, 335-339 (1991)
- (22) ALLEN N. S., *Radtech Florence 90*, 253-268 (1990)
- (23) NOREN G. K., MURPHY E. J., *Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials : Science and Engineering*, 60, Spring 1989, Dallas Texas, 228-232 (1989)
- (24) BARTHOLOMEW R. F., *J. Chem. Soc. Section C*, 2342 (1971)
- (25) HAGEMAN H. J., *Makromol. Chem.*, 180, 2531 (1979)
- (26) POULIQUEN L., Thèse de doctorat, USTL Lille (1991)
- (27) EL ACHARI A., Thèse de doctorat, USTL Lille (1991)

- (28) RANBY B., Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials : Science and Engineering, 60, Spring 1989, Dallas Texas, 36-37 (1989)
- (29) SALAMON P. A., JACOBINE A. F., GLASER D. M., Radtech 92 Boston, 1, 239-250 (1992)
- (30) RUHLMANN D., FOUASSIER J. P., SCHNABEL W., Eur. Polym. J., 28/3, 287-292 (1992)
- (31) WEHNER G., OHNGEMACH J., Radtech Conference Proceedings 1991 Asia, 423-426 (1991)
- (32) RUHLMANN D., FOUASSIER J. P., WIEDER F., Eur. Polym. J., 28/12, 1577-1582 (1992)
- (33) CHANG C. H., WOSTRATZSKY D., MAR A., Radtech Conference Proceedings 1990 North America Chicago 1, 1-11 (1990)
- (34) RUHLMANN D., WIEDER F., FOUASSIER J. P., Eur. Polym. J., 28/6, 591-599 (1992)
- (35) SINKA J. V., Radtech Boston 92, 1, 474-488 (1992)
- (36) DI BATTISTA P., LI BASSI G., CATTANEO M., Radtech Conference Proceedings 1990 North America Chicago 1, 12-17 (1990)
- (37) LOUGNOT D. J., FOUASSIER J. P., J. Polym. Sci. Part A, 26, 1021-1033 (1988)
- (38) GREEN P., Radtech Conference Proceedings 1989 Europe Florence (1989)
- (39) FOUASSIER J.-P., Eur. Coat. J., 2, 96-107 (1989)
- (40) LOUGNOT D. J., TURCK C., FOUASSIER J. P., Macromolecules, 22, 108-116 (1989)

CHAPITRE 2

SYNTHESE ET

CARACTERISATION

1. INTRODUCTION.

Dans le chapitre 1 relatif à l'étude bibliographique, nous avons exposé les principes de la réaction de réticulation que nous désirons obtenir. Le but final étant d'appliquer cette réaction à une formulation de type peinture aqueuse, il nous a fallu tout d'abord simplifier le modèle de départ.

En effet, une peinture est une formulation complexe où interviennent de nombreux composants qui ne sont pas a priori susceptibles d'intervenir directement dans le mécanisme de photo-réticulation. A titre d'exemples, les colorants, épaississants, antimousses, agents coalescents et mouillants sont des additifs propres à une formulation de peinture. Les charges et agents opacifiants, comme l'oxyde de titane TiO_2 ou le carbonate de calcium $CaCO_3$, du fait de leur effet d'écran intrinsèque et désiré pour un bon pouvoir couvrant, vont absorber le rayonnement ultraviolet incident ou provoquer sa diffusion. Les peintures que nous obtiendrons seront donc photoréticulables en surface.

Dans un premier temps, nous avons travaillé sur des modèles simplifiés des peintures. Pour commencer, une modélisation en milieu homogène, c'est-à-dire ne comportant que des composés organosolubles, a été effectuée.

Nous avons ensuite travaillé sur des latex qui apportent un niveau de difficulté supplémentaire du fait de leur hétérogénéité, le latex étant une dispersion de particules de polymère organique dans une phase aqueuse.

Les tests réalisés et les conclusions acquises au cours des deux étapes précédentes ont alors été appliqués aux formulations de peintures.

Notre démarche a donc été de partir d'un modèle simple, une phase

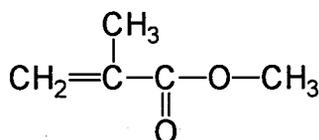
continue homogène, et de le compliquer étape par étape jusqu'à obtenir le produit final. La validité et la concordance des résultats ont été vérifiées à l'issue de chaque progression vers le but fixé.

2. MODELE HOMOGENE ORGANOSOLUBLE.

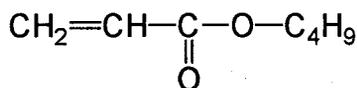
Avant de synthétiser des terpolymères en dispersion dans une phase aqueuse, et donc de préparer de véritables latex, nous avons tout d'abord opté pour la technique de synthèse en solution afin de disposer de systèmes macromoléculaires plus simples – car homogènes – permettant une étude photochimique préliminaire.

Nous avons donc, dans un premier temps, travaillé sur des systèmes modèles à base de polymères solubles dans les milieux organiques. Nous avons alors obtenu une modélisation de la réactivité des latex.

Comme il a été indiqué dans la partie bibliographique, nos travaux ont été menés sur des polymères comportant en général trois monomères différents. Deux monomères de base fixent la température de transition vitreuse T_g . Le troisième conduit à une fonctionnalisation plus ou moins complexe du polymère de base.

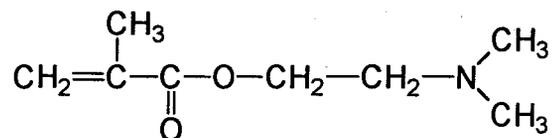


Méthacrylate de méthyle (= MAM). $PM = 100$. $T_g = + 105$ °C



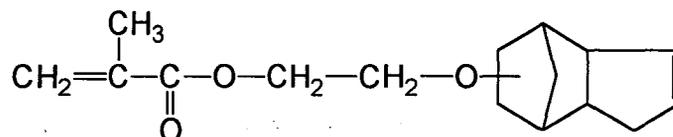
Acrylate de butyle (= ABu). $PM = 128$. $T_g = - 54$ °C

MAM et ABu permettent de fixer la température de transition vitreuse T_g du polymère final.



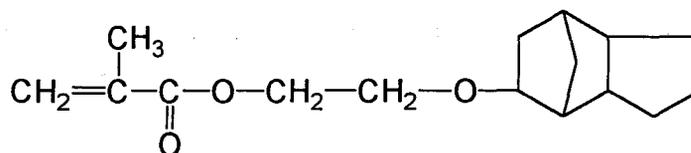
Méthacrylate de diméthylaminoéthyle (= MADAME). $PM = 157$. $T_g = + 19\text{ }^\circ\text{C}$

Le MADAME fournit l'amine tertiaire nécessaire à la formation de l'exciplexe (photoréduction du dérivé carbonylé).



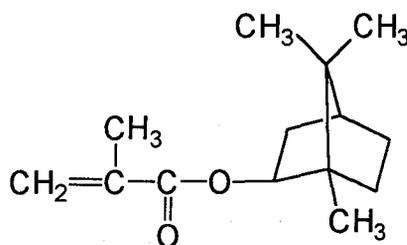
Méthacrylate de dicyclopentényloxyéthyle (= DCPOEMA). $PM = 262$. $T_g = + 35\text{ }^\circ\text{C}$

Le DCPOEMA apporte une double-liaison réactive.



DCPOEMA hydrogéné (= DCPOEMAHYDRO). $PM = 264$

Cette molécule dérivée du DCPOEMA est utilisée pour montrer l'efficacité de la double-liaison réactive finale de son modèle.



Méthacrylate d'isobornyle (= ISORBORMA). $PM = 222$. $T_g > 120\text{ }^\circ\text{C}$

Le méthacrylate d'isobornyle a été choisi pour sa ressemblance avec le DCPOEMA. La différence fondamentale est que l'ISORBORMA ne comporte pas de double-liaison réactive finale. Cette molécule a été utilisée à la place du DCPOEMA dans l'élaboration d'un latex.

2.1. Synthèses des terpolymères.

Nous avons synthétisé plusieurs terpolymères à base de méthacrylate de méthyle (MAM), d'acrylate de butyle (ABu) et d'un monomère réactif (MADAME ou DCPOEMA). D'autre part, un copolymère "MAM/ABu seuls", ainsi qu'un terpolymère MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné nous ont servi de blanc pour prouver l'utilité de l'ajout d'un monomère réactif.

2.1.1. Température de transition vitreuse Tg.

Afin d'obtenir un polymère à l'état caoutchoutique dans toute la gamme de températures d'utilisation, la température de transition vitreuse des terpolymères a été choisie voisine de - 30°C.

Ce sont le méthacrylate de méthyle et l'acrylate de butyle, tous les deux non-fonctionnels, qui permettront de fixer la Tg.

$$Tg(MAM) = + 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$Tg(ABu) = - 54 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Grâce à la loi de Fox, nous avons calculé les proportions de MAM et ABu nécessaires pour obtenir $Tg = - 30^{\circ}\text{C}$.

$$\frac{1}{Tg} = \frac{x_1}{Tg_1} + \frac{x_2}{Tg_2}$$

(avec x_1 et x_2 = fractions massiques, Tg en K)

Avec les Tg précédemment citées, on obtient, en % massiques :

MAM : 23 % massiques

ABu: 77 % massiques

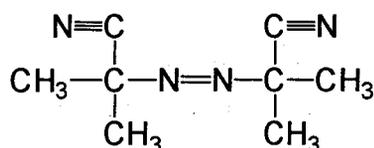
Les terpolymères que nous avons synthétisés se différencient par leur proportion variable en monomère MADAME et DCPOEMA. Nous avons maintenu le ratio MAM/ABu constant, et nous avons fait varier la proportion en MADAME et DCPOEMA dans les terpolymères. Les pourcentages choisis pour les monomères réactifs couvrent une plage raisonnable de concentrations en fonctions réactives.

2.1.2. Mode opératoire de la synthèse.

Les synthèses de tous les terpolymères ont été effectuées par voie radicalaire. Les rapports de copolymérisations du MAM et de l'ABu sont bien documentés dans la littérature.

Nous avons effectué des polymérisations mettant en jeu trois monomères. La littérature étant peu fournie en ce qui concerne les rapports de terpolymérisations de ces monomères spécifiques, nous avons fait des approximations qui se sont avérées acceptables par la suite.

Nous avons utilisé l'AIBN comme amorceur de nos terpolymérisations radicalaires.



AIBN (azo-iso-butyronitrile). PM = 164.

Le schéma de décomposition de l'AIBN à haute température est indiqué ci-dessous.

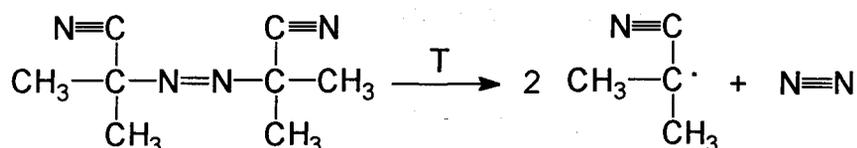


Figure 1. Décomposition thermique de l'AIBN.

Le principe de la polymérisation des monomères (méth) acrylates est également rappelé.

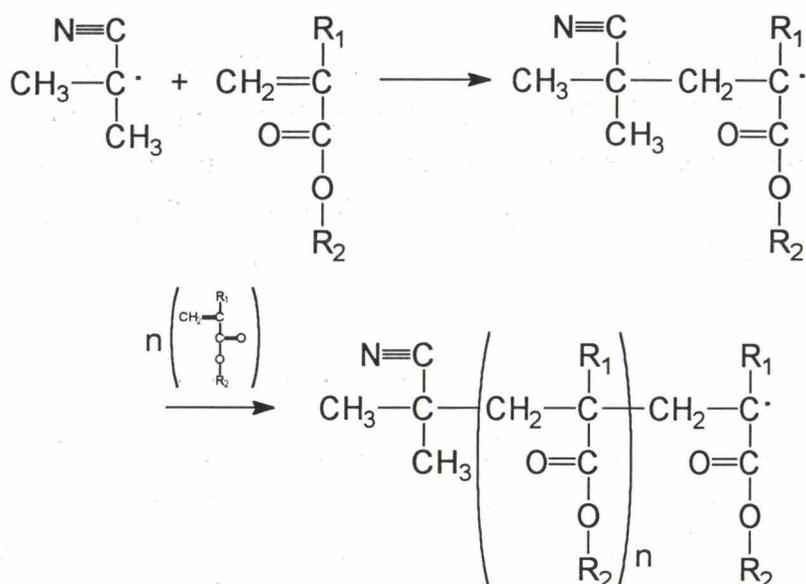


Figure 2. Polymérisation de monomères (méth) acrylates avec l'AIBN.

Les réactions de propagation, de transferts et de terminaisons sont celles rencontrées en polymérisation radicalaire, bien qu'il faille cependant ajouter les réactions de dismutations qui ne font pas partie du mécanisme général.

2.1.2.1. Terpolymères MAM/ABu/MADAME.

L'amorceur AIBN a été recristallisé dans l'éthanol et les monomères ont été distillés. La réaction de polymérisation radicalaire a été effectuée en solution à 65°C sous atmosphère inerte (azote). Afin d'obtenir des degrés de conversion élevés sans nuire aux concentrations en monomères durant la polymérisation (dans le but d'éviter une consommation préférentielle de l'un des monomères, entraînant ainsi une variation de la composition du terpolymère), une technique de flux continu a été appliquée afin d'obtenir des rendements élevés en gardant une composition constante du polymère au cours du temps (1).

La solution contenant le mélange des trois monomères a été ajoutée sur une longue période de temps (5 heures) à une solution d'AIBN dans l'acétate d'éthyle (solvant) agitée à la température de réaction.

Après addition des monomères, le mélange a été maintenu sous agitation à 65°C durant 1 heure. Le terpolymère obtenu a été précipité deux fois dans l'éther de pétrole refroidi à -10°C. Les rendements massiques sont de l'ordre de 30 %, ce qui est en accord avec les données de la littérature.

2.1.2.2. Terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.

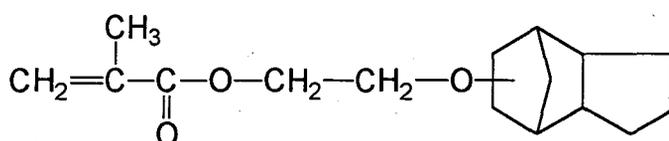
La température de transition vitreuse T_g de ces terpolymères a été choisie voisine de $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, au cours de nos travaux, et pour s'aligner avec les produits commerciaux, nous avons synthétisé deux terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA ayant un faible taux en DCPOEMA et une T_g plus basse (vers $-40\text{ }^\circ\text{C}$).

2.1.2.2.1. Méthode de l'ajout en continu.

Lors des synthèses des terpolymères MAM/ABu/MADAME, nous avons utilisé la méthode de l'ajout en continu afin de garder une concentration relativement invariante en monomères au sein du mélange, et obtenir ainsi un terpolymère de composition constante sans avoir à arrêter la polymérisation à de trop faibles taux de conversion.

Cependant, en utilisant cette technique avec le DCPOEMA à la place du MADAME, le mélange s'est gélifié avant la fin du temps de réaction prévu.

Ceci s'explique par le fait que la double liaison destinée à la photoréticulation du terpolymère a été en partie utilisée au cours de la réaction (compétition entre les liaisons oléfiniques).



DCPOEMA

Nous avons donc utilisé la méthode en milieu fermé pour la synthèse du terpolymère MAM/ABu/DCPOEMA.

2.1.2.2.2. Méthode de type batch en milieu fermé.

Le principe est de placer tous les produits dans le réacteur au début de la polymérisation et d'arrêter la réaction à un taux de conversion faible. En utilisant cette technique, nous avons synthétisé des terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA à taux de DCPOEMA variables. Afin de simplifier le mode opératoire, les monomères n'ont pas été distillés et ont donc été utilisés avec leurs inhibiteurs.

Afin de compenser la présence d'inhibiteurs, la quantité d'AIBN a été légèrement augmentée.

2.2. Analyses des terpolymères MAM/ABu/MADAME.

Tous les terpolymères synthétisés ont été analysés au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de LILLE I et au CERDATO (Serquigny).

La proportion de MADAME dans les terpolymères a été déterminée par analyse élémentaire et par conductimétrie (dosage de l'amine par HClO_4) (2). Les résultats des deux méthodes sont concordants. Les températures de transitions vitreuses T_g ont été déterminées au CERDATO. Les masses moléculaires moyennes ont été déterminées par GPC dans le THF (étalons polystyrènes), également au CERDATO.

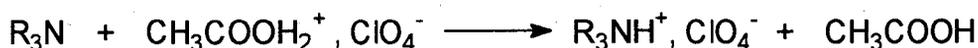
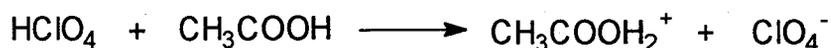
2.2.1. Analyse élémentaire.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Central d'Analyses du CNRS de Vernaison. Après exploitation des données, notamment le pourcentage massique d'azote dans les échantillons, nous avons pu déterminer le taux de MADAME dans les terpolymères.

2.2.2. Conductimétrie.

En milieu acide acétique, on neutralise les fonctions amines tertiaires du polymère par de l'acide perchlorique. Le titre exact de l'acide perchlorique est déterminé par conductimétrie à l'aide d'une solution étalon de carbonate de sodium dans l'acide acétique. La conductance de la solution de polymère est suivie au cours de l'addition d'acide perchlorique titré 0.1 N (3).

La réaction du dosage est la suivante.



Des prises d'essai d'environ 1 g de terpolymère sont dissoutes dans un mélange de solvant de 50 cm^3 au total (75% AcOEt et 25% CH_3COOH glacial).

Le dosage conductimétrique est suivi à l'aide d'un conductimètre/résistivimètre.

On obtient une courbe composée de deux tronçons qui se coupent au point équivalent.

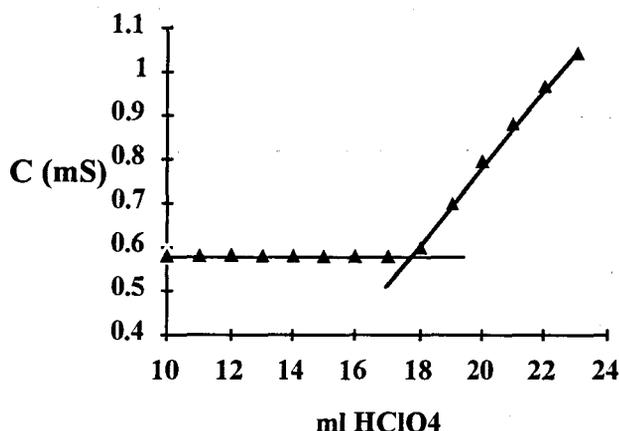


Figure 3. Exemple de dosage d'un terpolymère MAM/ABu/MADAME Conductance C (mS) en fonction du volume de $HClO_4$ ajouté (ml). avec $m = 0.1153$ g, $Ca = 0.1153$ M et $V_{eq} = 17.7$ ml. D'où MADAME = 28.7 % massiques.

2.2.3. Mesures de Tg et GPC.

Pour chacun des terpolymères synthétisés, une analyse enthalpique différentielle (AED) a été effectuée au CERDATO afin de déterminer les températures de transition vitreuse Tg.

Les valeurs de Mn et Mw ont été déterminées par GPC dans le THF, les facteurs $\frac{dn}{dC}$ des acrylates et méthacrylates étant trop faibles pour des mesures efficaces dans le toluène. Nous avons utilisé des étalons polystyrènes. De ce fait, les masses moléculaires absolues ne sont pas exactes. Il aurait fallu pour cela utiliser une méthode d'analyse telle que la d.d.l. (diffusion de la lumière) ou l'osmométrie. Cependant, la GPC nous a permis d'obtenir des masses moléculaires relatives rendant ainsi comparables les différents systèmes étudiés.

Les résultats des différentes analyses menées sur les terpolymères MAM/ABu/MADAME sont répertoriés dans le tableau suivant.

% mass. MADAME	% mol. MADAME	Tg	Mn	Mw	I = Mw/Mn
2.2	1.7	- 33.3 °C	60400	117000	1.9
8.9	7.1	-32.2 °C	58500	81700	1.4
28.9	24.1	-25.0 °C	20700	30800	1.5

Tableau 1. Résultats des analyses effectuées sur les terpolymères MAM/ABu/MADAME.

Les indices de polymolécularité I sont légèrement inférieurs à la valeur 2 qui est habituelle pour les polymérisations radicalaires. On observe une diminution des masses moléculaires moyennes lorsque la concentration en MADAME augmente. Ceci pourrait s'expliquer par une augmentation du phénomène de transfert de chaîne durant la polymérisation.

Un transfert de chaîne au cours d'une réaction de polymérisation conduit simultanément à une réaction de terminaison d'une chaîne grandissante et à la création d'un nouveau site réactif (4). Ce processus se fait via un agent de transfert qui peut être un monomère, le polymère, le solvant, l'amorceur, ou tout autre composé ajouté volontairement dans le mélange réactif pour conduire à cet effet (comme les mercaptans qui sont utilisés dans l'industrie lors de la copolymérisation en émulsion du styrène et du butadiène pour conduire aux SBR, ou styrene-butadiene-rubbers (5)). Les réactions de transfert de chaîne, qui interviennent dans toutes les polymérisations radicalaires à des degrés plus ou moins élevés, conduisent toujours à une diminution de la masse moléculaire du polymère final (6).

Dans le cas du MADAME, ce transfert de chaîne se produit à la suite d'un arrachement d'hydrogène à partir d'un des atomes de carbone situés en α de l'atome d'azote. La variation des masses moléculaires en fonction des polymères contenant différentes proportions de MADAME rendra donc difficilement objectives les comparaisons des réactivités des terpolymères synthétisés.

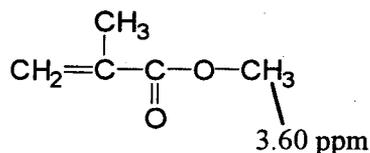
2.3. Analyses des terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.

Les terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA ont été analysés par AED et GPC. Les valeurs obtenues pour chacun des produits sont indiquées dans le tableau 2.

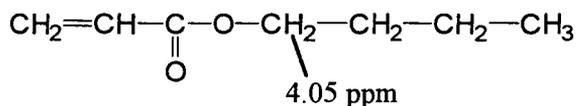
Nous avons déterminé avec une bonne précision les pourcentages de DCPOEMA dans les terpolymères à l'aide de la RMN ^1H .

Les déplacements chimiques des protons qui nous ont permis de déterminer le pourcentage de DCPOEMA dans les terpolymères sont indiqués sur les figures suivantes.

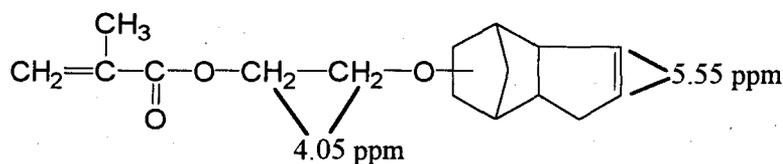
MAM



ABu



DCPOEMA



Les calculs ont été menés en intégrant trois massifs particuliers :

Premier massif à 5.55 ppm : correspond aux 2 protons éthyléniques du DCPOEMA.

Deuxième massif à 4.05 ppm : correspond aux 2 protons de l'ABu et aux 4 protons du DCPOEMA des β méthylènes possédant un oxygène en α.

Troisième massif vers à 3.60 ppm : correspond aux 3 protons en α de l'oxygène du MAM. On devrait logiquement observer un singulet pour ces 3 protons. Cependant, il faut émettre une réserve : dans la chaîne du terpolymère, une molécule de MAM peut être entourée de molécules de MAM, ABu ou DCPOEMA. De ce fait, on peut observer des couplages tendant à laisser apparaître un multiplet au lieu du singulet attendu.

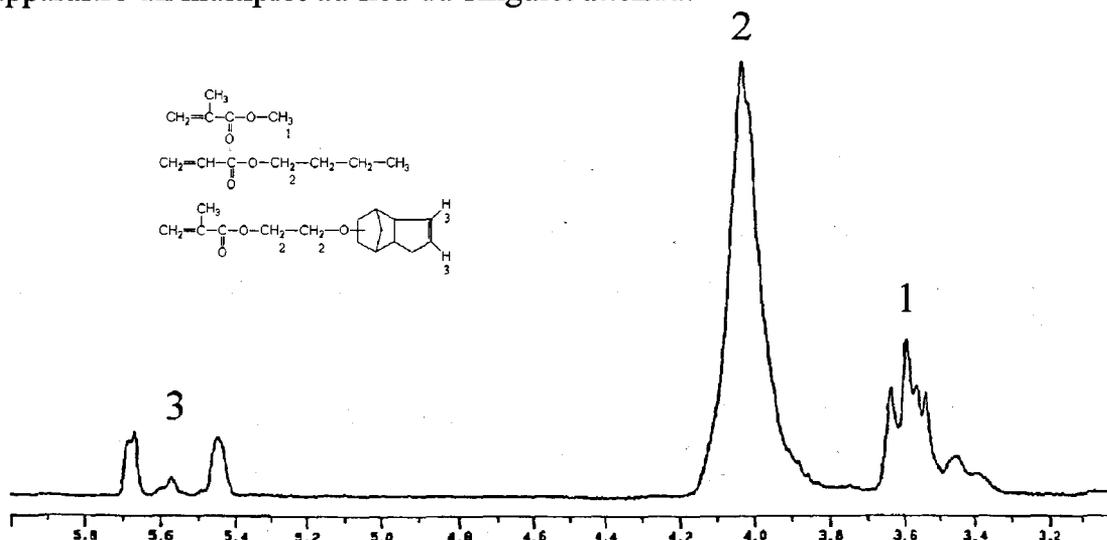


Figure 4. Agrandissement d'un spectre RMN ¹H d'un terpolymère MAM/ABu/DCPOEMA.

Si on pose $N1 = \% \text{ molaire de MAM}$
 $N2 = \% \text{ molaire de ABu}$
 $N3 = \% \text{ molaire de DCPOEMA}$

Et : $h1 = \text{aire du massif à } 5.55 \text{ ppm}$
 $h2 = \text{aire du massif à } 4.05 \text{ ppm}$
 $h3 = \text{aire du massif à } 3.60 \text{ ppm}$

On peut alors établir : $h1$ est proportionnel à $2 N3$
 $h2$ est proportionnel à $4 N3 + 2 N2$
 $h3$ est proportionnel à $3 N1$

D'où $N1 = h3 / 3$
 $N3 = h1 / 2$
 $N2 = (h2 - 4 N3) / 2$

A l'aide des spectres RMN ^1H relatifs aux terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA, on obtient le tableau suivant.

Monomère réactif	% massique DCPOEMA	% molaire DCPOEMA	Tg (°C)	Mn	Mw	I
DCPOEMA	10.4	5.1	- 18.2	230000	547500	2.38
DCPOEMA	18.6	9.5	- 11.0	259500	551300	2.12
DCPOEMA	32.1	16.9	- 17.4	184000	402500	2.19
DCPOEMA	3.6	1.7	- 43.0	113600	380000	3.35
DCPOEMA hydrogéné	3.1	1.5	- 34.0	140100	262200	1.87
Aucun	0	0	- 31.0	187200	369000	1.97

Tableau 2. Résultats des analyses des terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.

3. MODELE HETEROGENE LATEX.

Au cours des précédents travaux, nous avons synthétisé des systèmes modèles à base de polymères solubles dans les milieux organiques.

Nous avons alors synthétisé plusieurs latex à base de MAM, ABu, MADAME et DCPOEMA.

3.1. Technique de la synthèse des latex.

Une polymérisation en émulsion aqueuse est généralement effectuée en agitant constamment un mélange d'eau, de monomères, d'amorceur de polymérisation et de surfactants. La solubilité des monomères dans l'eau est très faible mais indispensable. En effet, il est nécessaire qu'une petite partie des radicaux réagissent dans la phase aqueuse (nucléation). La température de réaction est telle que l'amorceur se décompose pour conduire à un flux constant de radicaux libres qui vont amorcer la polymérisation (7).

Comme lors de la synthèse des terpolymères MAM/ABu/MADAME préparés au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de LILLE I, la méthode de préparation des latex implique une addition en flux continu des monomères (8-9).

Les différences entre les deux méthodes sont les suivantes:

- Le catalyseur n'est plus l'AIBN mais le persulfate d'ammonium ($S_2O_8(NH_4)_2$, abrégé en PSNH₄).

- Un activateur est utilisé : le métabisulfite de sodium ($Na_2S_2O_5$, abrégé en MBSNa). Dans l'eau, on a les réactions suivantes :

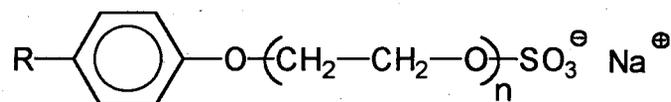


- Le catalyseur et le mélange de monomères sont ajoutés séparément dans le réacteur.

- Les solutions ne sont pas dégazées, la réaction ne se fait pas sous atmosphère d'azote et les inhibiteurs des monomères ne sont pas retirés.

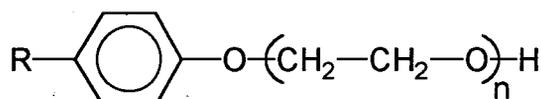
- Les monomères sont à l'état de pré-émulsion dans une phase aqueuse avant même leur addition dans le réacteur.

- L'émulsion est stabilisée par des tensio-actifs :



NOS n (alkylphénol polyglycoléther sulfate de sodium)

Le NOS *n* est un tensio-actif approprié pour la polymérisation en émulsion. Il convient particulièrement bien aux copolymères acryliques et permet la synthèse de dispersions concentrées en monomères. Les films obtenus après coalescence des latex sont clairs et peu sensibles à l'eau.

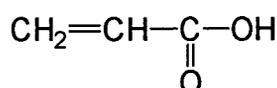


HV n (alkylphénol polyglycoléther)

Malgré l'absence de fonction sulfate, le HV *n* est un tensio-actif également utilisé dans les polymérisations en émulsion. Son fort degré d'éthoxylation lui apporte une hydrophilie importante.

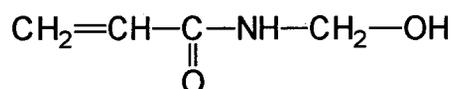
Les proportions de MAM et ABu sont calculées afin de fixer la Tg. Un troisième monomère (MADAME ou DCPOEMA) est destiné à fonctionnaliser le latex (amine tertiaire apportée par le MADAME, insaturation apportée par le DCPOEMA), et à affiner la Tg.

Les dispersions que nous avons préparées contiennent deux monomères supplémentaires.



Acide acrylique (= AA)

L'acide acrylique permet de stabiliser le latex final.



N-(hydroxyméthyl) acrylamide (= NMA)

Le NMA est un monomère bifonctionnel possédant une fonction acrylate polymérisant bien par voie radicalaire, et un groupement hydroxyméthyle

permettant une légère pré-réticulation du système. Le carbone en position α de la fonction amide est porteur d'hydrogènes labiles. Le NMA pourra donc servir de donneur d'hydrogène dans les réactions de réticulation photochimiques que nous décrirons ultérieurement..

Les deux tentatives de synthèse du latex à $T_g = -20\text{ °C}$ et contenant 3 % de MADAME ont échoué (floculation). Ceci est peut-être dû à un mauvais dosage des tensio-actifs entrant dans sa composition (problème d'adaptation d'un mode opératoire existant). En accord avec la société Elf Atochem, nous avons consacré la suite de notre étude aux latex contenant du DCPOEMA comme monomère réactif. Ces latex répondant bien au cahier des charges proposé au début de nos travaux, nous n'avons pas mené d'investigations supplémentaires sur les latex contenant du MADAME.

Tous les latex ont été synthétisés selon le même mode opératoire. Nous avons obtenu des latex contenant des taux variables de DCPOEMA (1 % à 20 % massiques de la phase organique), tous les autres paramètres restant constants.

Afin que le film de peinture conserve une certaine souplesse dans une gamme de température inhérente à ce type d'utilisation, nous avons choisi une température de transition vitreuse basse : $T_g = -20\text{ °C}$. Grâce à la loi de Fox, nous avons alors déterminé les quantités de monomères nécessaires pour satisfaire les deux conditions suivantes : $T_g = -20\text{ °C}$ et % DCPOEMA fixé (10).

$$\text{Rappel : Loi de Fox : } \frac{1}{T_g} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{T_{g_i}} \quad (x_i = \text{fractions massiques, } T_g \text{ en K)}$$

Nous en avons déduit les quantités de MAM, ABu et DCPOEMA répondant à ces conditions. A titre d'exemple, le mode opératoire de la synthèse du latex à 1% de DCPOEMA est le suivant.

DCPOEMA 1 %. Tg = - 20 °C

% massique de chacun des monomères dans la phase organique:

MAM 26.5 %
 ABu 70.5 %
 DCPOEMA 1 %
 AA 1 %
 NMA 1 %
 Tg désirée : - 20 °C

	% mass.
PIED	
Eau	23.34
NOS25 (35%)	0.35
HV25 (80%)	0.03
MBSNa	0.15
CATALYSEUR	
Eau	2.95
PSNH4	0.15
PREEMULSION	
Eau	20.00
NOS25 (35%)	3.16
HV25 (80%)	0.28
NMA (50%)	0.98
MAM	13.01
ABu	34.62
DCPOEMA	0.49
AA	0.49
Total	100.00

Tableau 3. Formule d'un latex MAM/ABu/DCPOEMA.

Pied : déjà dans la cuve au début de la réaction. Catalyseur et préémulsion : coulées continues dans le réacteur tout au long de la réaction.

Commentaires :

*MBSNa ajouté juste avant le début des coulées (dans 50 grammes d'eau).
 Préémulsion et solution de catalyseur coulées en 4h30 à 70°C +/- 1°C
 Refroidissement lent durant une nuit. Emulsionnant en pied : 10% des deux.
 Vitesse d'agitation variable (environ 80 trs/min).
 Neutralisation avec ammoniacque 28% : pH avant = 3.37, pH après = 8.50*

Les données relatives aux synthèses des autres latex figurent en annexe.

3.2. Analyses des latex synthétisés.

Les analyses sur les latex ont été effectuées au CERDATO. Le tableau suivant récapitule la Tg de chacun des latex (après coalescence), le taux d'extrait sec et la taille des particules de polymère en dispersion dans la phase aqueuse.

réactif	% mass.	Tg	E.S. (%)	Taille (nm)	MAM résiduel (ppm)	ABu résiduel (ppm)	monomère réactif résiduel (ppm)
DCPOEMA	1	- 13.9	50.0	140	< 25	25	< 25
DCPOEMA	2	- 12.9	49.7	135	< 25	50	< 25
DCPOEMA	5	- 14.1	49.8	140	< 25	40	< 25
DCPOEMA	10	- 10.5	50.5	125	< 25	< 25	25
DCPOEMA	20	- 9.5	50.9	130	< 25	960	50
DCPOEMAHYDRO	5	- 17.2	48.5	170	240	5400	-
ISOBORMA	5	- 3	50.1	220	32	6100	-
Aucun	0	- 13.7	50.5	175	< 25	1500	0

Tableau 4. Résultats des analyses effectuées sur les latex.

La première colonne rapporte le type de monomère réactif utilisé. Il s'agit en général du DCPOEMA. Afin de vérifier l'utilité de cette molécule, et notamment de sa double-liaison réactive, plusieurs latex spéciaux ont été synthétisés (utilisation de dérivés du monomère réactif DCPOEMA). Les trois dernières colonnes présentent les taux résiduels de chaque monomère après synthèse des latex.

4. PREPARATION DE PEINTURES.

Nous avons utilisé des formulations de peintures légèrement différentes au cours de chacun des stages effectués au CERDATO, le centre de recherche Elf Atochem (11).

4.1. Formulation originelle.

La formule ci-dessous est utilisée pour une peinture façade. Les additifs pouvant avoir une influence sur l'encrassement des revêtements, la formule élaborée contient un nombre minimum d'additifs introduits en quantités minimales (12).

Produits	Masses
EAU	3
[1] NATROSOL MBR (AQUALON)	0.1
[2] CALGON N (HOECHST)	0.06
[3] MERGAL K 9 N (RIEDEL DE HAEN)	0.1
[4] COATEX P 90 (COATEX)	0.2
[5] ALCALIN NH ₃	0.2
[6] BEVALOID 6393 (BEVALOID)	0.2
[7] TiO ₂	15
[8] DURCAL 5 (OMYA)	6.5
[9] DURCAL 10 (OMYA)	22
[10] LIANT (latex)	54.6
[11] WHITE SPIRIT 17 %	0.5
[12] PRIMAL RM 8 à 10 % (ROHM & HAAS)	1.2
[13] EAU	6

Tableau 5. Formule simplifiée d'une peinture de type façade.

Commentaires sur les produits utilisés dans les peintures :

[1] Epaisissant cellulosique. En milieu basique, conduit à une augmentation de la viscosité.

[2] Dispersant polyphosphate, "mouillant". Permet de bien stabiliser les particules hydrophobes dans l'eau, en les séparant.

[3] Bactéricide, fongicide. Permet d'éviter la formation de champignons (13).

[4] Dispersant acrylique. Permet de bien "mouiller" les particules ajoutées ensuite, d'où une répulsion entre les pulvérulents.

[5] Alcalin induisant une hausse du pH vers 8.5-9. L'épaisissant cellulosique agit alors et fait augmenter la viscosité du milieu.

[6] Antimousse. Permet de supprimer les bulles. Peut également se mettre à la fin de la préparation de la peinture, à des fins curatives (14).

[7] TiO₂ de type rutile. Apporte opacité et blancheur. Particules très fines ($\Phi_m < 1 \mu\text{m}$).

[8] Particules de carbonate de calcium CaCO₃. Diamètre moyen $\Phi_m = 5 \mu\text{m}$. Charge qui permet de faire baisser le coût de la peinture en remplaçant TiO₂ plus cher.

[9] CaCO₃ de $\Phi_m = 10 \mu\text{m}$.

Note : L'utilisation de l'oxyde de titane TiO₂, grâce à ses particules très fines ($\Phi_m < 1 \mu\text{m}$), conduit à l'obtention de peintures brillantes. Par ajout de

charges (CaCO_3 de $\Phi_m = 5$ à $10 \mu\text{m}$), on obtient une peinture satinée ou mate. En combinant TiO_2 , DURCAL 5 et DURCAL 10, on obtient un mélange de pulvérulents de 3 tailles différentes : les particules roulent bien les unes sur les autres, et l'ensemble comporte très peu de vide, ce qui est l'idéal. Cependant, il faut veiller à utiliser les dispersants adéquats car les pulvérulents peuvent décanter dans le cas contraire (15-19).

[10] Le latex sert de liant. La coalescence du latex conduit à la formation du film de peinture.

[11] Agent de coalescence (20-21). Fait baisser la T_g du latex ($< 5^\circ\text{C}$). Lorsque le White Spirit s'évapore, la T_g augmente. White Spirit 17 % signifie 17 % d'aromatiques. Ce type de produit n'étant plus utilisé, on utiliserait plutôt du White Spirit $< 5\%$.

[12] Epaisissant polyuréthane. Règle la viscosité finale. Apporte une certaine élasticité et un tendu au film de peinture (22).

[13] Eau de viscosité. Permet d'affiner la viscosité finale.

4.2. Formulation de peinture de type 1.

Nous ne disposons pas de tous les composants nécessaires à l'élaboration de la peinture modèle. La différence la plus importante concerne les charges utilisées.

	DCPOEMA 20%	DCPOEMA 5%
Eau	115.51	115.51
[1] NATROSOL 250 MR	0.86	0.86
[2] CALGON N	0.48	0.48
[3] PROXSAN TB 801 (Protex)	0.86	0.86
[4] COATEX P/90	1.72	1.72
[5] AMMONIAQUE 22 %	1.72	1.72
[6] NOPCO 8034 (Henkel Nopco)	3.00	3.00
[7] TIOXIDE TR 92	130.06	130.06
[8] DURCAL 5	56.34	56.34
[9] DOLOMIE DRB 8/25	103.99	103.99
[9] CALIBRITE SL	86.13	86.13
[10] LATEX	473.53	473.53
[11] BUTYL DIGLYCOL (= BDG)	4.30	4.30
[12] SER AD FX 1010	1.27	1.27
[13] Eau	20.24	20.24
	1000.00	1000.00

Tableau 5. Formule de la peinture de type 1.

Notes :

* Les valeurs indiquées sont des masses.

* Emulsions DCPOEMA 5% et DCPOEMA 20 % : extraits secs = 51 %.

* NOPCO 8034 : sur les 3 pour 1000, 1.7 pour 1000 ont été ajoutés à l'empâtage, et 1.3 pour 1000 ont été ajoutés à la fin de la fabrication de la peinture (problèmes de bulles).

* [9] DOLOMIE DRB 8/25 et CALIBRITE SL remplace DURCAL 10 manquant.

* [11] BDG remplace le White Spirit de moins en moins utilisé dans ce type d'application.

Mode opératoire :

Travailler dans un bûcher en inox et un disperseur muni d'une pale adéquate (ex : bûcher 500 ml + pale n° 55, ou bûcher 1000 ml + pale n° 70). L'ordre d'incorporation est très important. Ajouter [1] dans l'eau, sous agitation. Laisser gonfler 3 minutes. Ajouter [2], [3], [4], [5] et [6]. A part, mélanger [7], [8] et [9]. Ajouter ces pulvérulents dans le mélange sous agitation. Refroidir dans un bain d'eau froide. Laisser sous agitation 20 minutes à 2000 trs/min. On obtient alors l'empâtage. Ajouter [10], [11], [12] et [13]. Mélanger 5 minutes. La peinture est prête.

4.3. Formulation de peinture de type 2.

Nous avons effectué quelques changements au niveau des additifs manquants. Cependant, les produits destinés à les remplacer devraient permettre l'obtention d'une peinture aux qualités équivalentes. En effet, nous avons utilisé les charges préconisées pour la peinture modèle (DURCAL 5 et DURCAL 10).

Nous avons également préparé des peintures à base de six latex commerciaux. Pour des raisons de commodités, les émulsions commerciales seront désignées C1 à C6.

	DCPOEMA ATO	C1	C2	C3	C4	C5	C6
EAU	60.9	30.45	30.45	30.45	30.45	30.45	30.45
[1] NATROSOL 250 MR	0.9	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
[2] CALGON N	0.54	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
[3] PROXSAN TB 801	0.9	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
[4] COATEX P 90	1.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
[5] AMMONIA- QUE 22%	1.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
[6] NOPCO 8034	1.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
[7] TIOXIDE TR 92	134.94	67.47	67.47	67.47	67.47	67.47	67.47
[8] DURCAL 5	58.47	29.24	29.24	29.24	29.24	29.24	29.24
[9] DURCAL 10	197.91	98.96	98.96	98.96	98.96	98.96	98.96
[10] LATEX	482.46	193.06	264.75	204.53	222.07	255.13	247.89
[11] BDG	4.5	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
[12] NOPCO DSX 1514	2.16	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08
[13] EAU	50.92	73.63	1.93	62.16	44.62	11.56	18.8
Total	1000	500	500	500	500	500	500

Tableau 6. Formule de la peinture de type 2.

Les différences concernant les nombres de parts de latex et d'eau sont explicitées ci-dessous. Elles découlent du fait que les extraits secs des latex commerciaux sont différents de ceux des latex que nous avons synthétisés.

Désignation :	E.S. (%)	parts de latex	d(eau)	parts d'E.S.	parts d'eau
tous les latex MAM/ ABu/DCPOEMA	50.90	53.63	0.97	27.30	27.30
C1	63.60	42.92	11.68	27.30	27.30
C2	46.38	58.86	-4.26	27.30	27.30
C3	60.04	45.47	9.13	27.30	27.30
C4	55.30	49.37	5.23	27.30	27.30
C5	48.13	56.72	-2.12	27.30	27.30
C6	49.54	55.11	-0.51	27.30	27.30

Tableau 7. Notes : "parts de latex" = nombre de parts de latex à utiliser dans la peinture pour avoir un extrait sec constant. "d(eau)" = nombre de parts d'eau à ajouter ou à retrancher à la formulation modèle pour avoir une masse d'eau constante. Les calculs sont basés sur un latex modèle possédant un extrait sec de 50 % : parts d'extrait sec = parts d'eau.

4.4. Analyse des peintures.

L'analyse des peintures concerne essentiellement leur aptitude à photoréticuler en surface. Les tests photochimiques réalisés sur des films de peintures seront développés dans le chapitre 4 "Application aux peintures".

5. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2 "SYNTHESE ET CARACTERISATION".

- (1) ORBAY M., LAIBLE R., DULOG G., Makrom. Chem. 183, 47-63 (1982)
- (2) TAMIKADO T., J. Polym. Sci., 39, 203 (1959)
- (3) TAMIKADO T., J. Polym. Sci., 43, 489-500 (1960)
- (4) ODIAN G., "Chain transfer", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 3, WILEY & Sons Ed., New-York, 288-290 (1985)
- (5) BANDRUP J., IMMERGUT E.H., "Polymer Handbook", third edition, WILEY & Sons Ed., New-York (1989)
- (6) ODIAN G., "Principles of polymerization", second edition, WILEY & Sons Ed., New-York, 227 (1981)
- (7) BLACKLEY D. C., "Latices", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, WILEY & Sons Ed., New-York, vol. 8, 647-677 (1985)
- (8) SUTTERLIN N., 27^o Symposium International sur les Macromolécules, Strasbourg 6-9 juillet 1981, vol. 1, 341-344 (1981)
- (9) SNUPAREK J., 27^o Symposium International sur les Macromolécules, Strasbourg 6-9 juillet 1981, vol. 1, 345-349 (1981)
- (10) GUILLOT J., Polym. Mat. Sci. Eng., A. C. S. Ed., vol. 64, 72-74 (1991)
- (11) DÖRR H., Eur. Coat. J., 7/8, 391-394 (1990)
- (12) PADGET J. C., "The formulation of water-based coatings. A polymer chemist view", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1-29 (1990)
- (13) OPPERMAN R. A., "Microbicides for water-based systems", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 120-130 (1990)

- (14) CLARKE D., "Foam control agents for surface coatings", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 243-255 (1990)
- (15) LUNDBERG D. J., GLASS J. E., Polym. Mat. Sci. Eng., San Fransisco 1992, A. C. S. Ed., 21-22 (1992)
- (16) KNOSPE M., SCHOLZ W., Eur. Coat. J., 5, 251-265 (1990)
- (17) KOBAYASHI T., KAGEYAMA H., IKEDA S., Polym. Mat. Sci. Eng., vol. 66, San Fransisco 1992, A. C. S. Ed., 72-74 (1992)
- (18) CLARKE J. B., "Pigment dispersing agents for water-based coatings", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 220-242 (1990)
- (19) WAMSER N., Eur. Coat. J., 12, 720-728 (1990)
- (20) WALKER K. R., "Role of coalescing aids in latex paints", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 90-105 (1990)
- (21) CRUZ E. P., Eur. Coat. J., 4, 204-215 (1991)
- (22) BIELEMAN J. H., "The application of urethane-based polymeric thickeners in aqueous coating systems", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 156-180 (1990)

CHAPITRE 3

ESSAIS

PHOTOCHIMIQUES

1. INTRODUCTION.

Dans le chapitre précédent, nous avons exposé les synthèses et analyses des différents terpolymères nécessaires à la suite de notre étude. La technique de préparation des latex, dispersions de particules de polymère organique dans une phase aqueuse, a ensuite été énoncée. Enfin, la formulation de peintures à base de latex a été abordée.

Dans le chapitre bibliographique, nous avons exposé différentes possibilités de réticulation entre chaînes de polymère (1), et notamment le système de type II. Pour obtenir une bonne réticulation avec ce système, il est nécessaire de disposer dans la formulation d'une cétone aromatique, d'une amine et de groupements insaturés. Trois possibilités sont alors offertes.

Le premier système comporte un groupement chromophore au sein même de la chaîne de polymère. Un agent de réticulation ainsi qu'une amine sont ajoutés dans la formulation.

Dans le second système, le polymère est porteur d'une fonction amine et le chromophore ainsi que les groupements insaturés sont ajoutés dans la formulation.

Ce sont les fonctions insaturées qui font partie intégrante du polymère dans le troisième système. La cétone aromatique et l'amine sont ajoutées dans la préparation.

Le premier système (chromophore dans la chaîne de polymère) a déjà été étudié au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille I (2-3). Lors de nos travaux, nous avons particulièrement étudié les polymères porteurs d'une fonction

amine (MADAME) ou d'une fonction insaturée (DCPOEMA).

Bien que nos travaux aient essentiellement porté sur le système de type II, nous avons réalisé de nombreux essais avec le système de type I sur les polymères porteurs de fonctions insaturées.

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats des tests photochimiques appliqués aux produits que nous avons synthétisés. Les formulations photosensibles étudiées seront tout d'abord à base de polymère organique homogène. Après discussion des résultats obtenus, nous adapterons les tests au films issus de latex.

2. METHODE DES ESSAIS PHOTOCHEMIQUES.

La formulation de films photosensibles implique l'utilisation systématique d'un test destiné à quantifier l'aptitude à réticuler de chaque préparation. Dans la suite de notre étude, nous avons toujours utilisé le même test, et ce dans les mêmes conditions.

2.1. Les résines photosensibles de type négatif.

Les formulations photosensibles que nous avons préparées sont dites de type négatif selon la terminologie en usage dans le domaine de la microlithographie (4-6).

Elles se distinguent des résines positives qui sont souvent constituées de molécules photosensibles de poids moyennement élevé, sans être véritablement des polymères (7). L'irradiation partielle d'un film de ce dernier type de résine rend la partie exposée au rayonnement soluble dans un non-solvant du film de départ, à la suite d'un réarrangement ou d'une dégradation du groupement photosensible.

Les résines négatives sont souvent constituées de macromolécules portant des groupements pendants sur la chaîne principale. A l'inverse du premier type de résine, à la suite de l'exposition au rayonnement U.V., la partie irradiée perd sa solubilité dans le solvant qui a servi à leur étalement.

L'étude des résines photosensibles par la méthode de type photoresist permet d'évaluer leur sensibilité pratique et donne donc un ordre de grandeur de leur qualité par rapport à d'autres résines destinées au même genre d'applications (8).

2.2. Description du test photoresist négatif.

Le film de polymère photosensible est exposé sous une source lumineuse mono ou polychromatique par l'intermédiaire d'un système de cache (4). La partie du film ainsi irradiée dans un domaine de longueur d'onde déterminé réticule et devient insoluble. La partie non irradiée garde sa solubilité. Elle est donc éliminée par simple lavage par le solvant d'étalement. La partie restant collée au support peut éventuellement être révélée par un colorant.

La réalisation des tests se fait en trois étapes.

2.2.1. Dépôt du film sur une feuille de polyester.

Le dépôt du film est fait à l'aide d'une réglette à spirale calibrée Braive de 25 μm d'épaisseur sur une feuille de polyester inerte de 16 x 18 cm de surface et de 75 μm d'épaisseur. Ce support est plaqué sur une tablette horizontale. La formulation photosensible liquide est déposée en long devant le filmographe puis est étalée rapidement sur toute la surface du support pour obtenir après évaporation du solvant un film d'épaisseur la plus régulière possible.

Au cours des travaux sur les terpolymères (phase organique homogène), il s'est avéré que ces composés étant à l'état caoutchoutique (T_g basses), il était impossible de les étaler tels quels sur une épaisseur de 25 μm . Il a donc été nécessaire de préparer des formulations photosensibles diluées dans l'éther diéthylique (200 mg dans 2 ml). Après étalement sur 25 μm , l'éther s'évapore pour laisser un film homogène d'épaisseur 2 à 3 μm (mesurés précisément au laboratoire).

Dans le cas des latex, qui sont des dispersions aqueuses liquides, nous n'avons pas rencontré ce type de problème. Aussi les formulations photosensibles ont-elles été étalées telles quelles sur 25 μm . Après évaporation de l'eau au cours

de la phase de coalescence des films de latex, l'épaisseur obtenue est de 12 à 14 μm (les latex synthétisés contiennent environ 50 % d'eau). Des mesures précises des épaisseurs ont également été effectuées.

2.2.2. L'exposition.

Le support du film est découpé suivant les dimensions du cadre à glissière. Ce cache est constitué de trous circulaires et permet, pour chaque opération, l'exposition de surfaces identiques pendant des temps différents.

Les expositions sont effectuées à la même puissance pendant toute la durée de l'exposition à l'air libre et à la température ambiante (environ 18°C). Les surfaces circulaires à irradier doivent être le plus possible centrées sur le même axe et situées à la même distance de la source. En raison de l'absorption de l'intensité lumineuse par les composants de la formulation photosensible, le film de polymère doit être de faible épaisseur (9).

Le montage est constitué d'une lampe au Xénon HANOVIA L 5 430 000 de 900 watts utilisée sous 40 ampères. Le spectre d'émission de cette lampe est caractérisé par un fond continu intense.

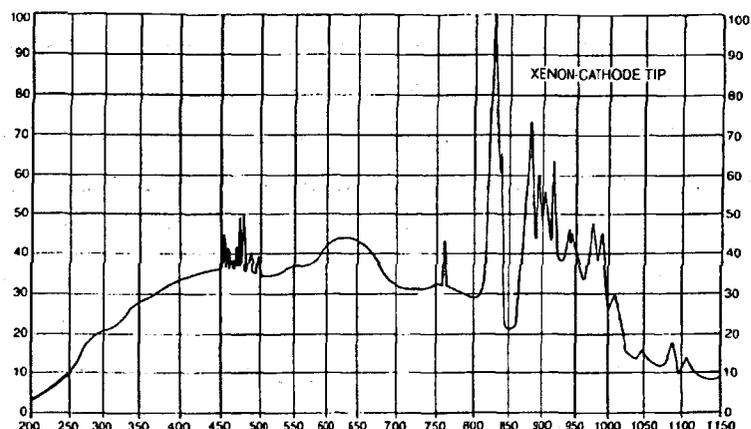


Figure 1. Spectre d'émission de la lampe au xénon Hanovia 900 Watts 40A.

La puissance du faisceau lumineux émis par la lampe peut être ajustée à une valeur choisie au départ, puis est maintenue constante au cours de l'irradiation de l'échantillon. Le faisceau lumineux est réfléchi par un miroir plan placé à 45° sur sa trajectoire pour permettre une irradiation verticale. Un système de ventilation est placé au dessus de la lampe Hanovia pour assurer le refroidissement de la lampe et aussi l'évacuation de l'ozone formé.

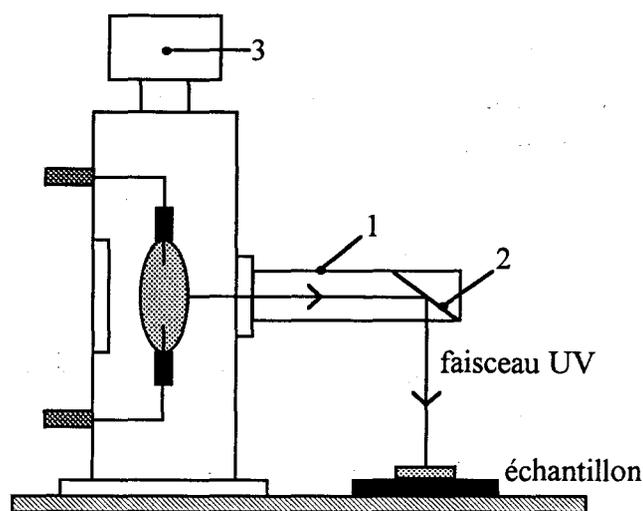


Figure 2. Montage d'irradiation : 1) Guide d'onde. 2) Miroir plan. 3) Manche d'aération.

Nous avons mesuré la puissance délivrée par la lampe Hanovia à deux longueurs d'onde.

longueur d'onde	254 nm	365 nm
puissance (mW/cm ²)	14	82

Tableau 1. Puissances de la lampe Hanovia 900W 40A.

2.2.3. Le développement.

Le film non irradié est éliminé très facilement du support par un solvant (éther diéthylique ou acétone, selon que l'on travaille en milieu organique ou latex). Les parties du film suffisamment irradiées restent collées au support et sont visibles à l'oeil nu. La température de développement est la température ambiante (18 à 22 °C). La durée de développement est variable. On compte en fait le nombre d'allers-retours de la feuille de polyester dans une éprouvette remplie de solvant. En général : 4 allers-retours pour les polymères organiques et 8 pour les films issus de latex (il faut que les parties non-irradiées se dissolvent totalement dans le solvant).

2.3. Détermination de la photosensibilité S.

La photosensibilité pratique S d'un polymère photoréticulable est définie comme étant inversement proportionnelle à l'énergie lumineuse minimale conduisant à la réticulation complète d'un film de ce polymère (10).

$$S = \frac{1}{E} = \frac{1}{It}$$

E : énergie minimale nécessaire à l'insolubilisation complète de 1 cm² de polymère.

I : éclairement énergétique reçu par le film de polymère (watt/cm²)

t : temps nécessaire à la réticulation complète de la partie irradiée (secondes).

La procédure expérimentale suivie pour faire cette étude est schématisée comme suit.

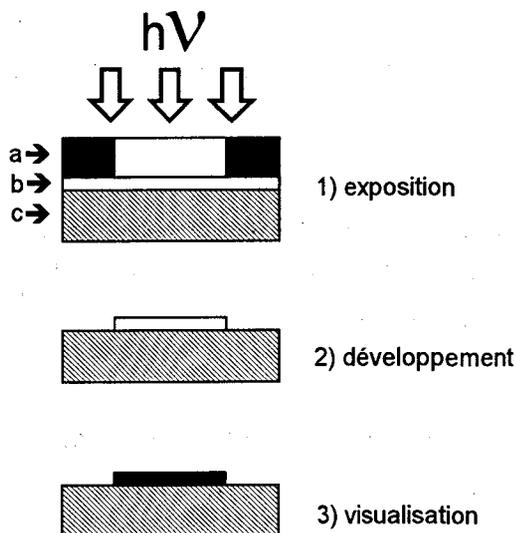


Figure 3. Test de photosensibilité utilisé pour les photorésists (type négatif)
a) Masque. b) Formulation photosensible. 3) Support

Les temps d'exposition sont mesurés au chronomètre pour les temps supérieurs à la seconde, ou à l'aide d'un timer électronique pour les temps plus courts. La mesure du temps ainsi que la visualisation du résultat à l'oeil nu après développement impliquent de considérer une certaine marge d'erreur. Les temps d'exposition sont toujours mesurés très précisément. Par contre, l'analyse visuelle du résultat conduit souvent à hésiter entre deux plages consécutives (voir figure 4). De ce fait, on peut raisonnablement accorder une marge d'erreur de 5 à 10 % sur les temps indiqués.

Sur la figure suivante est présentée l'étape finale du test de photoresist. Par visualisation directe, on relève le temps nécessaire à l'insolubilisation totale du film irradié. En connaissant la durée d'exposition et la puissance de la source d'irradiation UV, on déduit la photosensibilité *S*.

t (sec.)	3	4	5	6	7	8
plaque obtenue						

Figure 4. Exemple de temps de formation pour une formulation contenant un terpolymère MADAME 28.9 % + benzophénone 5.2 % + triallyloxytriazine 5 %. t = 7 secondes.

La discussion des résultats va nous permettre de mettre en évidence l'influence du pourcentage en molécules et groupes réactifs sur la photosensibilité des formulations.

Nous pouvons considérer les propriétés d'adhérence des polymères sur le support comme voisines. C'est donc dans ce cas le processus photochimique qui sera le paramètre principal intervenant sur la photosensibilité S.

A partir des mesures de l'énergie nécessaire à l'insolubilisation des films minces des différents échantillons, nous avons déduit la photosensibilité de chaque système.

3. PHOTORETICULATION DE FILMS ORGANIQUES HOMOGENES.

Les tests que nous avons réalisés ont d'abord été effectués en milieu organique homogène. Nous disposons de deux familles de terpolymères qui se différencient par leurs groupements réactifs.

La première famille est constituée des terpolymères MAM/ABu/MADAME porteurs de fonctions amine. Afin d'apporter de bonnes facultés de réticulation entre les chaînes de polymère, il est nécessaire d'ajouter dans le milieu une cétone aromatique et un composé porteur de fonctions insaturées qui jouera le rôle d'agent de réticulation. Sous rayonnement UV, ces formulations vont conduire à la formation de radicaux α -aminé. La réaction de réticulation se fera via ces centres réactifs.

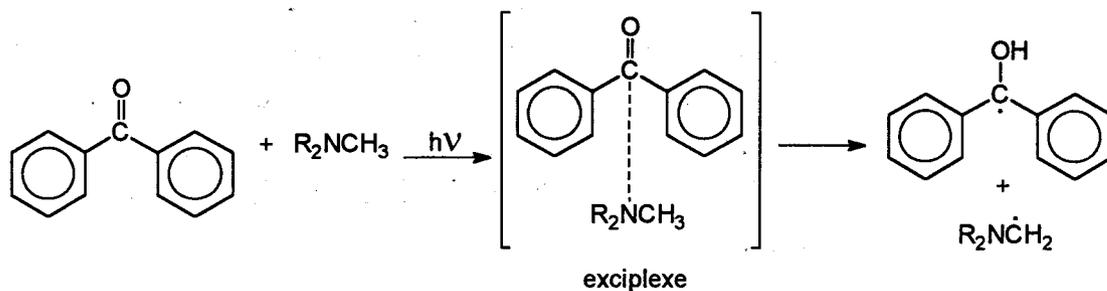


Figure 5. Création d'un radical α -aminé.

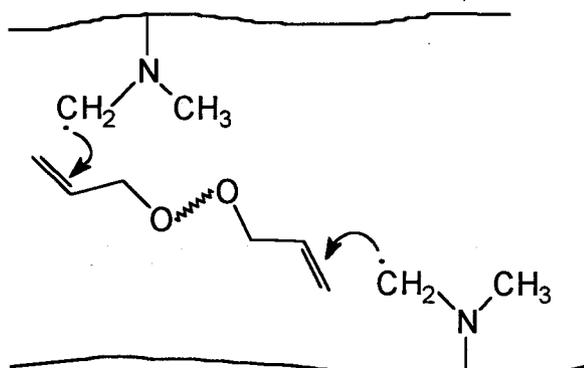


Figure 6. Réticulation entre chaînes de polymère MAM/ABu/MADAME avec un agent de réticulation porteur de fonctions insaturées.

La seconde série se compose de terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA porteurs de fonctions insaturées. Ces polymères n'étant pas intrinsèquement photosensibles, une cétone aromatique ainsi qu'un donneur d'hydrogène seront ajoutés dans le milieu.

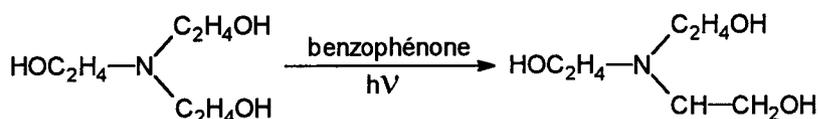


Figure 7. Création d'un radical α -aminé.

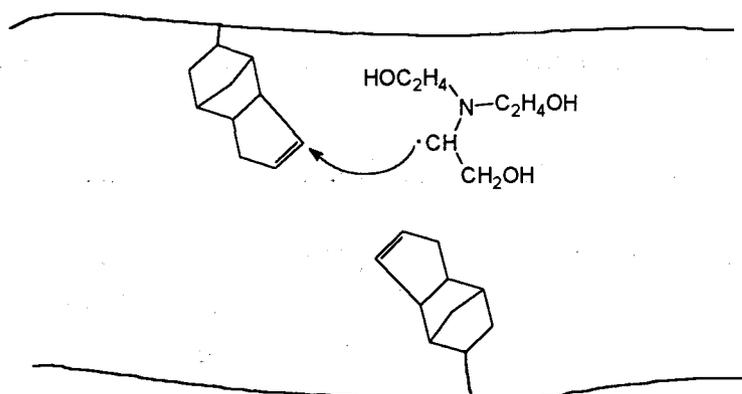


Figure 8. Réaction amine-ène. Pontages entre chaînes de polymère contenant du DCPOEMA.

La seconde famille de terpolymères contenant du DCPOEMA est porteuse

de fonctions insaturées. Il est donc raisonnable de penser que ce type de polymère pourra également bien réagir avec des générateurs de radicaux de type I comme le Darocur 1173. C'est pourquoi nous avons également mené des tests visant à promouvoir la réticulation de chaîne de polymères MAM/ABu/DCPOEMA à l'aide d'une réaction ne faisant intervenir ni cétone aromatique, ni amine.

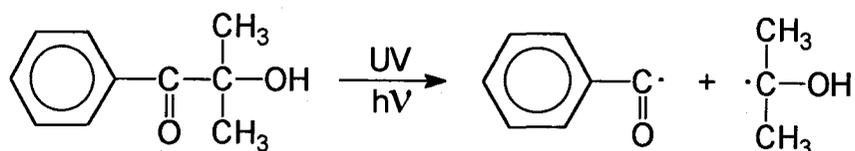
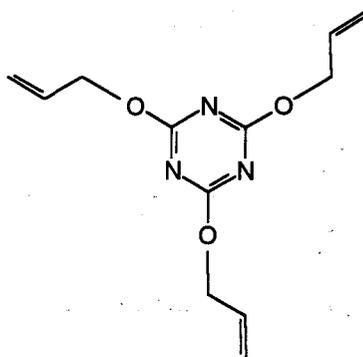


Figure 9. Darocur 1173. Coupure en α du carbonyle et création d'un radical pouvant réagir avec les insaturations du DCPOEMA.

3.1. Polymères porteurs de fonctions amines.

Le système réactif de base se compose d'un terpolymère MAM/ABu/MADAME porteur de fonctions amines et d'une cétone aromatique, la benzophénone. Afin d'augmenter la réactivité du milieu, nous avons ajouté dans les formulations un agent de réticulation qui se présente sous la forme d'une petite molécule porteuse de fonctions insaturées allyle.



Agent de réticulation : 2,4,6-triallyloxy 1,3,5-triazine. PM = 252

3.1.1. Masses moléculaires différentes.

Il convient de souligner un point très important. Nous avons réalisé les tests visant à déterminer l'influence du taux de triallyloxytriazine sur deux terpolymères possédant des pourcentages en MADAME différents. Nous avons déjà remarqué que ces terpolymères possèdent des masses moléculaires assez différentes, ceci étant dû aux réactions de transferts de chaînes au cours de la réaction de polymérisation (11).

% MADAME	Mn	Mw
2.2	60400	117000
8.9	58500	81700
28.9	20700	30800

Tableau 2. Masses moléculaires des terpolymères MAM/ABu/MADAME.

Deux systèmes comportant des polymères ayant des masses moléculaires très différentes ne peuvent pas vraiment être comparés en termes de photosensibilité suite à une réaction de réticulation. La masse moléculaire moyenne a une influence considérable sur la photosensibilité du terpolymère. En effet, si Mw (ou Mn) augmente, S augmente et t diminue. Très schématiquement, on peut représenter ce phénomène comme ci-dessous :



Figure 10. Formation de pontages entre polymères de masses moléculaires différentes.

Mn et Mw élevées.

peu de pontages nécessaires,

→ t petit.

Mn et Mw faibles.

nombreux pontages nécessaires,

→ t grand.

Or, nous avons vu, dans le chapitre concernant la synthèse des terpolymères que, dans les conditions employées, si le pourcentage de MADAME augmente, alors Mn et Mw diminuent.

Deux phénomènes se confrontent alors :

- 1) Si le pourcentage de MADAME dans le terpolymère augmente, t doit logiquement diminuer.
- 2) Mais Mw diminue, donc t doit augmenter.

Cet antagonisme se traduit par des résultats dont on tire peu d'enseignements. Cependant, on peut aisément s'affranchir de cette difficulté. En effet, Stockmayer (12) a développé une théorie largement reprise par les travaux de Reiser (13-15). Cette théorie montre que la sensibilité d'une formulation est proportionnelle à Mw.

En effet, le temps d'exposition E_G qui conduit à la densité de réticulation critique est donné par l'expression suivante.

$$E_G = \frac{r d}{A M_w \Phi}$$

avec r = épaisseur du film, d = densité, A = fraction du rayonnement incident qui est absorbé, M_w = masse moléculaire en poids et Φ = rendement quantique entre le nombre d'unités qui ont réticulé et le nombre de photons absorbés ($\Phi = 2$ dans le meilleur des cas).

Comme la photosensibilité S est inversement proportionnelle au temps d'exposition (ici noté E_G), S est donc proportionnel à M_w .

Dans la suite de nos travaux impliquant plusieurs terpolymères MAM/ABu/MADAME, nous indiquerons les temps de réticulation *vrais* (t_{vrai}) et les temps *corrigés* ($t_{\text{corr.}}$) correspondants à une masse moléculaire moyenne M_w de 81700. Sur les graphes figureront uniquement les temps corrigés.

3.1.2. Tests de photoresists.

Nous avons mené plusieurs tests en faisant varier à chaque fois un seul paramètre et en maintenant les autres constants. Les paramètres étudiés sont le taux de MADAME dans le terpolymère, le pourcentage de benzophénone dans le milieu et le taux d'agent de réticulation.

Les taux adoptés dans les formulations ont été de :

- benzophénone : 2%, 5% ou 10% massiques,
- triallyloxytriazine : 0%, 5%, 10%, ou 20% massiques,
- terpolymère (2.2%, 8.9% ou 28.9% en MADAME) : q.s.p. 100%

3.1.3. Analyses des résultats.

Nous allons analyser l'influence du taux de benzophénone dans le système photoréactif, ainsi que celle de l'ajout d'un agent de réticulation et du pourcentage de MADAME dans le terpolymère.

3.1.3.1. Influence du taux de benzophénone.

Nous avons réalisé des tests sur des formulations à base de terpolymère contenant 28.9 % de MADAME. Il n'y a pas d'agent de réticulation (triallyloxytriazine) ajouté dans le milieu. La benzophénone a été ajoutée en

quantité variable.

% benzophénone	t_{vrai} (sec.)	$1/t_{\text{vrai}}$ (s^{-1})	t_{corr} (sec.)	$1/t_{\text{corr}}$ (s^{-1})
0	280	0.004	106.4	0.009
1.1	30	0.033	11.4	0.087
2.0	25	0.040	9.5	0.105
5.2	10	0.100	3.8	0.263
10.0	7	0.143	2.6	0.376
15.2	6	0.167	2.3	0.438

Tableau 3. Temps de réticulation d'un terpolymère MAM/ABu/MADAME 28.9 %. Irradiation sous lampe Hanovia 900 watts. Epaisseur film avant séchage : 25 microns. Epaisseur film après séchage : 2 à 3 microns. Développement dans l'éther à 18°C.

Remarque : Les temps indiqués correspondent aux temps nécessaires pour obtenir une pastille parfaitement ronde.

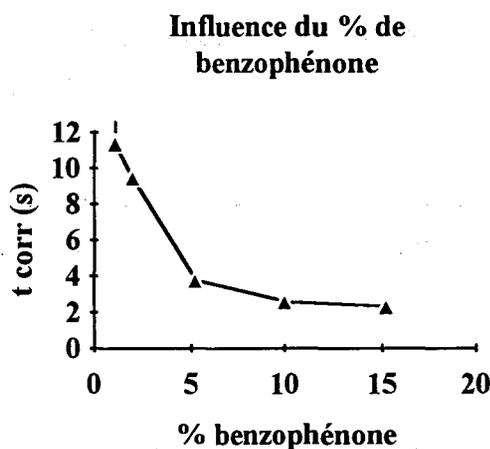


Figure 11. Terpolymère à 28.9 % MADAME. 0% triallyloxytriazine

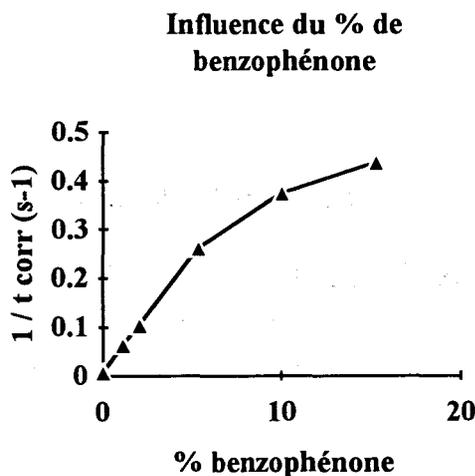


Figure 12. Terpolymère à 28.9 % MADAME. 0% triallyloxytriazine.

A partir des résultats présentés dans le tableau 3, nous avons tracé sur la figure 11 la courbe exprimant les variations du temps (corrige) de formation des pastilles en fonction de la quantité de benzophénone ajoutée. Sur la figure 12 est représentée la variation de $1/t_{\text{CORR}}$ en fonction du taux de benzophénone. La variation de $1/t$ étant proportionnelle à la variation de S , à un facteur multiplicatif près, nous commenterons ces courbes comme étant représentatives de la variation de la photosensibilité.

La photosensibilité des formulations augmente lorsque le pourcentage de benzophénone augmente.

La courbe de $1/t$ passe très près de l'origine. Cela signifie que la photosensibilité du système est quasi-nulle s'il n'y a pas de benzophénone dans la formulation. C'est une vérification du fait que la benzophénone est absolument nécessaire à l'obtention d'une réticulation rapide. Sous une irradiation UV puissante, la réticulation n'est observée en l'absence de dérivé carbonyle que pour des doses reçues 50 fois supérieures à la dose efficace avec la benzophénone.

Les courbes t et $1/t = f(\% \text{ benzophénone})$ n'atteignent pas une asymptote, même pour le pourcentage de 10 %. Ce pourcentage nous semble un taux plafond raisonnable à ne pas dépasser pour un composé devant se trouver en faible quantité dans le milieu.

A 10 % de benzophénone, t_{vrai} de formation de pastille = 7 secondes. Il existe un facteur d'environ 500 entre la puissance de la lampe Hanovia utilisée et le rayonnement solaire naturel. Sous lumière naturelle, on obtiendrait donc t formation = environ 1 heure.

3.1.3.2. Influence du taux de triallyloxytriazine.

Nous avons réalisé des tests sur des formulations à base de terpolymères contenant 2.2 % et 28.9 % massiques de MADAME. Le pourcentage massique en benzophénone est de 5.2 %. L'agent de réticulation triallyloxytriazine est ajouté en quantité variable.

● Terpolymère contenant 2.2 % massiques de MADAME.

% triallyl	t_{vrai} (sec.)	$1/t_{\text{vrai}}$ (s^{-1})	t_{corr} (sec.)	$1/t_{\text{corr}}$ (s^{-1})
0	11	0.091	15.7	0.064
5	10	0.100	14.3	0.069
10	8	0.125	11.4	0.087
20	8	0.125	11.4	0.087

Tableau 4. Temps de réticulation d'un terpolymère MADAME 2.2 % + benzophénone 5.2 %. Irradiation sous lampe Hanovia 900 watts. Epaisseur film avant séchage : 25 microns. Epaisseur film après séchage : 2 à 3 microns. Développement dans l'éther à 18°C.

● Terpolymère contenant 28.9 % massiques de MADAME.

% triallyl	t_{vrai} (sec.)	$1/t_{\text{vrai}}$ (s^{-1})	t_{corr} (sec.)	$1/t_{\text{corr}}$ (s^{-1})
0	9	0.105	3.4	0.292
5	7	0.143	2.7	0.376
10	6	0.167	2.3	0.439
20	6	0.167	2.3	0.439

Tableau 5. Temps de réticulation d'un terpolymère MADAME 28.9 % + benzophénone 5.2 %. Irradiation sous lampe Hanovia 900 watts. Epaisseur film avant séchage : 25 microns. Epaisseur film après séchage : 2 à 3 microns. Développement dans l'éther à 18°C.

Influence du % de triallyloxytriazine

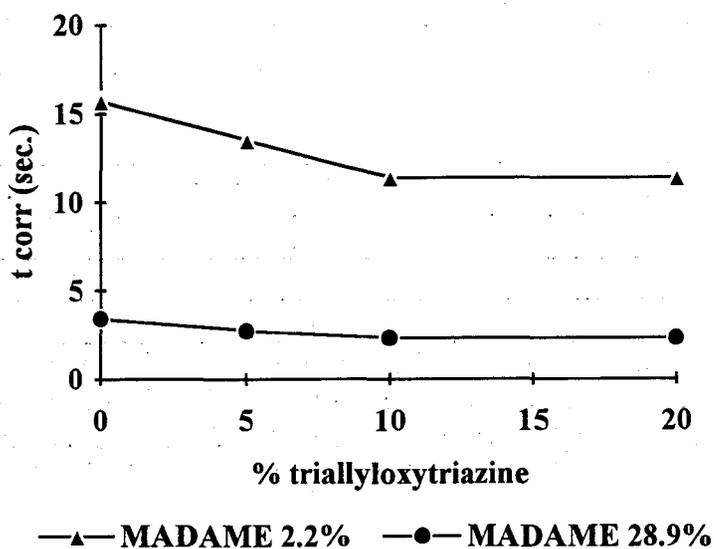


Figure 13. Temps de réticulation de terpolymères MADAME 2.2 % et 28.9 % + benzophénone 5.2%

La triallyloxytriazine est un agent de réticulation destiné à augmenter la photosensibilité du terpolymère. Ce fait est vérifié lors de nos essais réalisés sur les terpolymères à 2.2 % et 28.9 % en MADAME, avec un taux de benzophénone constant de 5.2 % massiques. Les résultats sont donnés dans les tableaux 4 et 5, et les courbes sont présentées sur la figure 13.

Contrairement au cas de la benzophénone, les courbes atteignent une asymptote aux alentours de 10 % de triallyloxytriazine ajoutée. Nous en déduisons que ce composé ajouté dans les formulations présentera une efficacité maximale pour des taux raisonnables en tant qu'additif minoritaire.

Aux faibles concentrations en agent de réticulation, deux radicaux α -aminés pourront réagir avec la même molécule de triallyloxytriazine et conduire ainsi à un pontage entre chaînes de polymère MAM/ABu/MADAME. Aux fortes concentrations, les deux radicaux α -aminés auront plus tendance à réagir avec deux molécules de triallyloxytriazine différentes et ainsi empêcher la formation d'un pontage. C'est pourquoi on observe un taux optimal pour la concentration en agent de réticulation.

3.1.3.3. Influence du taux de MADAME dans le terpolymère.

Les essais ont été effectués sur les trois terpolymères à 2.2 %, 8.9 % et 28.9 % en MADAME. Les tests ont été effectués sans ajout d'agent de réticulation (triallyloxytriazine) et à un taux constant en benzophénone (5.2 % massiques).

% MADAME	t_{vrai} (sec.)	$1/t_{\text{vrai}}$ (s^{-1})	t_{corr} (sec.)	$1/t_{\text{corr}}$ (s^{-1})
2.2	11	0.091	15.7	0.064
8.9	5	0.200	5	0.200
28.9	9	0.111	3.4	0.292

Tableau 6. Temps de réticulation de terpolymères à teneur variable en MADAME + benzophénone 5.2 %, sans agent de réticulation. Irradiation sous lampe Hanovia 900 watts. Epaisseur film avant séchage : 25 microns. Epaisseur film après séchage : 2 à 3 microns. Développement dans l'éther à 18°C.

Les résultats sont donnés dans le tableau 6 et sur la figure 14.

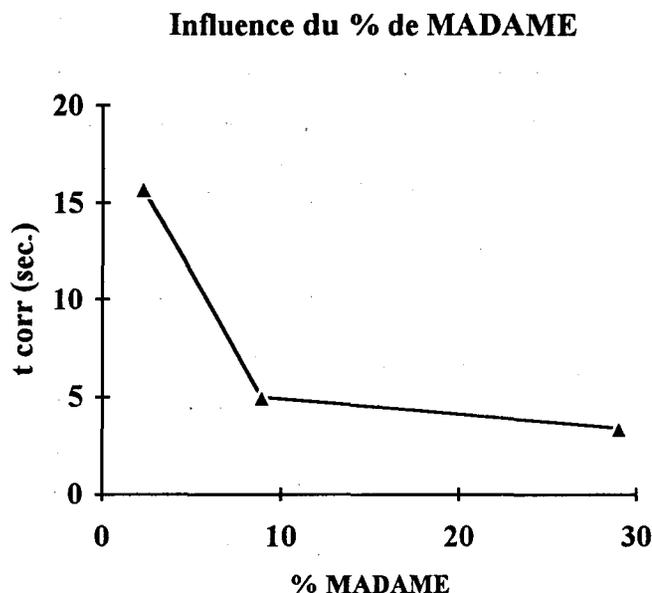


Figure 14. Temps de réticulation de terpolymères à teneur variable en MADAME + benzophénone 5.2 %, sans agent de réticulation.

Le taux de MADAME dans le terpolymère influe donc fortement sur la sensibilité des formulations. Il semble qu'un pourcentage en MADAME de l'ordre de 10 % massiques soit une valeur raisonnable pour mener à des réactions de réticulation importantes. Cependant, ces conclusions proviennent de l'analyse des données corrigées. Nous avons vu en effet que les masses moléculaires des terpolymères étudiés sont très différentes. Il convient donc de tempérer ses conclusions. Des tests réalisés sur des terpolymères ayant des masses moléculaires voisines auraient permis de vérifier cette hypothèse.

3.1.4. Conclusions.

Les systèmes photosensibles à base de terpolymères MAM/ABu/MADAME conduisent à des résultats de bonne qualité. L'influence positive de la benzophénone a été mise en évidence, ainsi que le rôle de l'agent de réticulation (triallyloxytriazine). Enfin, la fonction pendante amine tertiaire du MADAME permet effectivement de conduire à la création de radicaux réactifs responsables de la réaction de réticulation.

Nous venons donc de prouver l'efficacité du premier système photosensible proposé, c'est à dire celui porteur d'une fonction amine pendante. Dans les paragraphes suivants, nous allons nous intéresser aux polymères porteurs de fonctions insaturées qui constituent la seconde grande classe des polymères étudiés.

3.2. Polymères porteurs de fonctions insaturées.

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier plusieurs mécanismes de réticulation de chaînes de polymère porteurs de fonctions pendantes insaturées.

Nous allons tout d'abord étudier le mécanisme de réticulation de type II en formulant un terpolymère MAM/ABu/DCPOEMA avec une cétone aromatique (la benzophénone) et une amine tertiaire (TEA).

Une seconde approche concernera une réaction de réticulation utilisant un générateur de radicaux de type I (Darocur 1173).

Enfin, nous montrerons l'utilité de la double-liaison du DCPOEMA en formulant plusieurs polymères spéciaux non-porteurs d'insaturations pendantes.

3.2.1. Une nouvelle approche, les plans d'expériences.

Dans cette partie, nous évaluerons la faisabilité de la réaction de réticulation d'un film photosensible en utilisant le mécanisme de type II.

Nous avons évalué la sensibilité de formulations contenant chacune un terpolymère MAM/ABu/DCPOEMA, une amine tertiaire libre (la triéthanolamine TEA) et de la benzophénone.

Afin d'évaluer l'influence de chacun des trois paramètres,

- % de DCPOEMA dans le terpolymère,
- % de benzophénone dans la formulation,
- % de TEA dans la formulation,

nous avons utilisé la technique des plans d'expériences.

A l'aide de la méthode des matrices factorielles complètes à deux niveaux, nous avons déterminé quantitativement l'influence de chacun des trois paramètres (calcul de l'effet de chaque facteur), et nous avons tracé des courbes permettant d'apprécier l'interaction des facteurs pourcentage de benzophénone et pourcentage de TEA dans les formulations (effet d'interaction entre ces deux facteurs).

3.2.1.1. Introduction aux plans d'expériences.

Les plans d'expériences permettent d'évaluer l'influence de chacun des paramètres influant sur la réponse d'un phénomène donné (16-17). Dans le cas des matrices d'expériences factorielles complètes à deux niveaux (+1 et -1), chaque paramètre peut prendre deux valeurs différentes, qu'elles soient quantitatives (quantité d'un réactif) ou qualitatives (choix d'un réactif). Si on désire évaluer l'influence de n paramètres, une série d'expériences comprenant les 2ⁿ combinaisons possibles constitue une matrice d'expériences optimale (18-19).

Nous allons travailler avec trois paramètres X₁, X₂ et X₃. La matrice d'expériences a la forme suivante.

X ₁	X ₂	X ₃
-	-	-
+	-	-
-	+	-
+	+	-
-	-	+
+	-	+
-	+	+
+	+	+

Tableau 7. Matrice d'expériences.

Chacune des 8 lignes indique les niveaux des paramètres à considérer pour chaque expérience. On obtient alors 8 réponses Y consécutives aux expériences réalisées. Dans notre cas, la réponse Y est le temps nécessaire à la réticulation d'un film de polymère rendu photosensible.

L'effet b d'un paramètre X est représentatif de l'influence de la variation de ce paramètre. On calcule les effets b à l'aide de la matrice des effets.

X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y
+	-	-	-	+	+	+	-	Y ₁
+	+	-	-	-	-	+	+	Y ₂
+	-	+	-	-	+	-	+	Y ₃
+	+	+	-	+	-	-	-	Y ₄
+	-	-	+	+	-	-	+	Y ₅
+	+	-	+	-	+	-	-	Y ₆
+	-	+	+	-	-	+	-	Y ₇
+	+	+	+	+	+	+	+	Y ₈

Tableau 8. Matrice des effets.

La première colonne est constituée uniquement de +. Elle permettra de

calculer la réponse moyenne b_0 au centre du domaine d'expérience. Les colonnes additionnelles se calculent par multiplication des autres colonnes.

Un effet b_i est l'effet principal d'une variable X lorsqu'elle passe de son niveau -1 à son niveau +1. Comme il y a plusieurs réponses Y qui correspondent à chacun des niveaux, on calcule les effets principaux :

$$b_i = \sum_n a_n * Y_n$$

a_n sont les coefficients de la colonne X_n .

Les termes b_{ij} et b_{ijk} sont des termes d'interaction respectivement du premier ordre et du second ordre qui traduisent qu'on ne peut pas toujours considérer indépendantes les variations de X_i et X_j . On calcule les effets d'interaction comme les effets principaux.

En général, les effets principaux et d'interaction du premier ordre suffisent pour apporter une signification physique aux valeurs calculées. Les effets d'ordres plus élevés sont correctifs et leur importance décroît souvent d'autant que l'ordre d'interaction est élevé. Il ne faut cependant pas se limiter aux ordres principaux si on constate que les facteurs d'interaction sont importants.

3.2.1.2. Application de la méthode des plans d'expériences aux terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.

Les trois facteurs pouvant prendre chacun deux valeurs sont : X_1 = pourcentage de DCPOEMA dans le terpolymère, X_2 = pourcentage de benzophénone dans la formulation et X_3 = pourcentage de TEA dans la formulation.

3.2.1.2.1. Choix des taux de DCPOEMA dans les terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.

Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié la réaction de réticulation de chaînes de polymère contenant des fonctions amines pendantes. Nous avons observé qu'un agent de réticulation permettait d'augmenter la sensibilité des formulations. Il est apparu qu'un taux plafond de 10 % massiques de triallyloxytriazine conduisait à une réticulation optimale. Le DCPOEMA va désormais jouer le rôle de fournisseur de fonctions insaturées. Nous allons

calculer la correspondance entre fonctions insaturées dans les formulations à base de terpolymère MAM/ABu/MADAME et les formulations à base de terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.

Pour simplifier, nous allons raisonner en nombre de moles d'insaturations pour 100 grammes de terpolymère.

Dans le cas de réticulations entre chaînes de polymère MAM/ABu/MADAME, en considérant que PM (triallyloxytriazine) = 252 et que cet agent de réticulation possède 3 fonctions insaturées :

$$n // = 100 * 0.1 * 3 / 252 = 0.119 \text{ mole de fonctions insaturées.}$$

Dans le cas des terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA, on a PM (DCPOEMA) = 262 :

$$\% \text{ massique} = 0.119 * 262 = 31 \% \text{ massiques de DCPOEMA}$$

Cette valeur nous semblant un peu élevée, nous l'avons considérée comme un taux maximal. La valeur minimale a été prise beaucoup plus faible, c'est-à-dire environ 10 % massiques:

3.2.1.2.2. Choix des taux de benzophénone dans les formulations.

En général, les générateurs de radicaux sont utilisés en faible quantité dans les formulations photosensibles. Cependant, nous avons constaté dans les paragraphes précédents qu'un taux de 15 % en benzophénone ne conduisait pas à une réticulation optimale des terpolymères MAM/ABu/MADAME (absence d'asymptote sur le courbe $t = f$ (% benzophénone)). Nous nous sommes cependant arrêtés à ce pourcentage car nous considérions qu'il constituait un taux plafond à ne pas dépasser. Dans les tests que nous avons menés avec les terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA, nous avons choisi comme valeur maximale un pourcentage de 15 % en benzophénone. Ce pourcentage a été choisi afin de vérifier l'utilité d'une si forte concentration. D'autre part, nous espérions ainsi créer de nombreux radicaux réactifs qui conduiraient à une bonne réaction de réticulation. Enfin, le pourcentage minimal a été choisi beaucoup plus faible, et à une concentration usuelle pour ce genre d'applications. Nous l'avons posé égal à 2 % massiques.

3.2.1.2.3. Choix des taux d'amine dans les formulations.

Lors des travaux sur les terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA, nous avons établi qu'un pourcentage en MADAME de l'ordre de 10 % massiques dans le terpolymère conduisait à des réactions de réticulation satisfaisantes. Dans le cas des terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA, nous avons utilisé la triéthanolamine comme amine libre. Au vu des masses molaires voisines du MADAME (PM = 157) et de la TEA (PM = 149), et en considérant raisonnablement que chaque molécule de TEA ne va jouer qu'une fois le rôle de donneur d'hydrogène, on peut considérer qu'une concentration moyenne de 10 % en TEA donnera également de bons résultats. Nous avons donc choisi la valeur minimale à 5 % et la valeur maximale à 20 % massiques dans les formulations. D'où le tableau suivant.

Paramètres	niveau -1	niveau +1
X1 (DCPOEMA dans le terpolymère)	10.4 %	32.1 %
X2 (% benzophénone dans la formulation)	2 %	15 %
X3 (% TEA dans la formulation)	5 %	20 %

Tableau 9. Présentation des niveaux choisis pour les plans d'expériences.

Les effets principaux et d'interaction seront :

- b₀ : temps de formation des pastilles si les trois paramètres sont mis à leur valeur moyenne (X₁, X₂ et X₃ = 0),
- b₁ : effet (ou influence) du % de DCPOEMA dans le terpolymère,
- b₂ : effet du % de benzophénone dans la formulation,
- b₃ : effet du % de TEA dans la formulation,
- b₁₂ : effet d'interaction entre DCPOEMA et benzophénone,
- b₁₃ : effet d'interaction entre DCPOEMA et TEA,
- b₂₃ : effet d'interaction entre benzophénone et TEA,
- b₁₂₃ : effet d'interaction entre les trois paramètres.

3.2.2. Test de photosensibilité de type négatif.

Nous avons préparé 8 formulations. Après irradiation et développement, nous avons déterminé le temps d'irradiation nécessaire à l'obtention d'une pastille parfaitement ronde et sans défaut de surface.

% mass DCPOEMA dans Tp	% massique benzophénone dans formu	% massique TEA dans formus	temps de formation (secondes)	DCPOEMA (1 mole)	benzophénone (pour 1 mole DCPOEMA)	TEA (pour 1 mole DCPOEMA)
10.4	2	5	90 s	1	0.3	0.9
32.1	2	5	120 s	1	0.1	0.3
10.4	15	5	20 s	1	2.6	1.1
32.1	15	5	18 s	1	0.8	0.3
10.4	2	20	65 s	1	0.4	4.3
32.1	2	20	100 s	1	0.1	1.4
10.4	15	20	15 s	1	3.2	5.2
32.1	15	20	16 s	1	1.0	1.7

Tableau 10. Temps de réticulation de terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA avec une amine et de la benzophénone. Nombre de moles de benzophénone et de TEA pour une mole de DCPOEMA. Irradiation sous lampe Hanovia 900 watts. Epaisseur film avant séchage : 25 microns. Epaisseur film après séchage : 2 à 3 microns. Développement dans l'éther à 18°C

La matrice d'expériences 2³ est :

X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁₂	X ₁₃	X ₂₃	X ₁₂₃	t _{form}
+	-	-	-	+	+	+	-	90 s
+	+	-	-	-	-	+	+	120 s
+	-	+	-	-	+	-	+	20 s
+	+	+	-	+	-	-	-	18 s
+	-	-	+	+	-	-	+	65 s
+	+	-	+	-	+	-	-	100 s
+	-	+	+	-	-	+	-	15 s
+	+	+	+	+	+	+	+	16 s
b₀	b₁	b₂	b₃	b₁₂	b₁₃	b₂₃	b₁₂₃	
+ 55.5	+ 8	- 38.25	- 6.5	- 8.25	+ 1	+ 4.75	- 0.25	

Tableau 11. Calculs des effets b.

D'où la formule suivante :

$$t \text{ formation (secondes)} = 55.5 + 8 X_1 - 38.25 X_2 - 6.5 X_3 - 8.25 X_1 X_2 + X_1 X_3 + 4.75 X_2 X_3 - 0.25 X_1 X_2 X_3$$

La formule ci-dessus permet théoriquement de calculer le temps de formation des pastilles à l'intérieur du domaine encadré par les valeurs extrêmes des trois paramètres. A partir de la valeur des effets, nous pouvons représenter graphiquement la variation du temps de formation des pastilles en fonction des pourcentages de DCPOEMA, de benzophénone et d'amine tertiaire. Pour chacune

des courbes, on considère deux des paramètres constants et à leur valeur moyenne, et on fait varier le troisième paramètre.

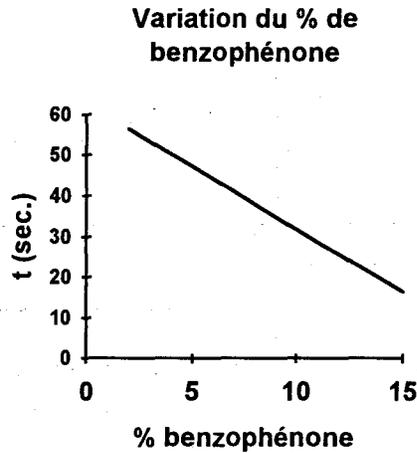


Figure 15. Effet de la benzophénone sur le temps de réticulation.
Valeurs moyennes : DCPOEMA 21.3% et TEA 12.5%

L'effet de la benzophénone est important ($b_2 = - 38.25$). C'est le facteur le plus influant sur la sensibilité des formulations: si le pourcentage de benzophénone augmente, le temps de formation des pastilles diminue très fortement, et donc la sensibilité augmente (S varie en fonction de $1/t$).

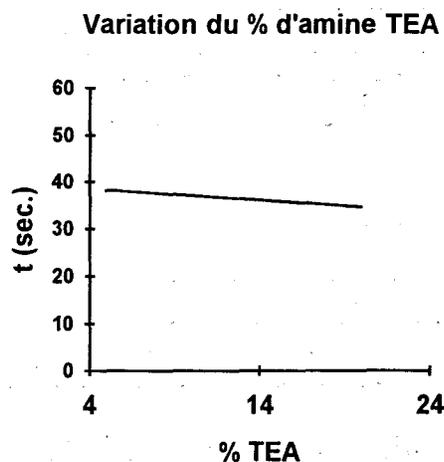


Figure 16. Effet de l'amine sur le temps de réticulation.
Valeurs moyennes : DCPOEMA 21.3% et benzophénone 8.5%

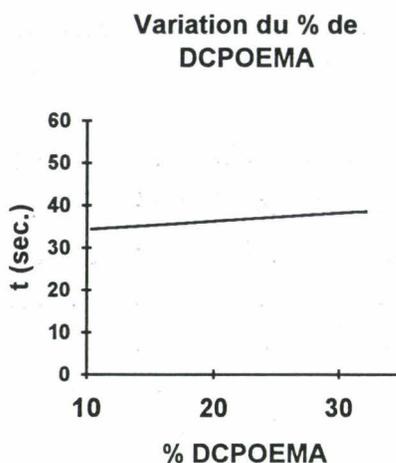


Figure 17. Effet du DCPOEMA sur le temps de réticulation.
Valeurs moyennes : benzophénone 8.5% et TEA 12.5%

Lorsque le pourcentage de DCPOEMA dans le terpolymère augmente, le temps de formation des pastilles augmente très légèrement. Par contre, lorsque le taux d'amine tertiaire augmente, le temps de formation des pastilles diminue légèrement. Cependant, ces deux effets sont suffisamment liés avec le pourcentage de benzophénone ($b_{12} = - 8.25$ et $b_{23} = + 4.75$) pour qu'on ne puisse pas en tirer de renseignements probants. Cependant, on peut avancer une hypothèse concernant l'influence du DCPOEMA. L'explication de ce phénomène serait l'augmentation de la concentration en hydrogènes labiles, les fonctions pendantes de type DCPOEMA étant de plus en plus nombreuses dans le terpolymère.

Fouassier (20) et Lougnot (21) ont travaillé sur les constantes de désactivation d'une benzophénone à l'état excité par des amines ou des composés tels que le THF ou des monomères comme le méthacrylate de méthyle. Bien que les constantes de désactivation de la benzophénone soient beaucoup plus élevées (facteur 100 à 1000) en présence d'une amine qu'en présence d'un dérivé étheré (type THF ou DCPOEMA), il faut garder en mémoire que l'on travaille en milieu très visqueux et à fortes concentrations en DCPOEMA. De ce fait, le DCPOEMA, riche en hydrogènes labiles, pourrait entrer en compétition avec l'amine pour désactiver la benzophénone.

Ainsi, la benzophénone excitée par le rayonnement ultraviolet rencontrerait-elle une alternative :

1) Réagir avec une amine libre et former un exciplexe pour conduire à un radical α -aminé réactif : la probabilité de ce phénomène reste constante lorsque le pourcentage de DCPOEMA dans le terpolymère augmente.

2) Réagir avec un hydrogène labile du DCPOEMA (H proche de la fonction éther) et se désactiver : la probabilité de ce phénomène augmente lorsque le pourcentage de DCPOEMA du terpolymère augmente.

Pour mettre en évidence l'influence de la composition des terpolymères sur la sensibilité des formulations photoréactives, il faudrait qu'ils possèdent des masses moléculaires moyennes M_w comparables.

% mass. DCPOEMA	Mn	Mw
10.4	230000	547500
32.1	184000	402500

Tableau 12. Masses moléculaires des terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.

Comme dans le cas des terpolymères MAM/ABu/MADAME, on constate une diminution des masses moléculaires lorsque le taux de DCPOEMA augmente dans le terpolymère. Ceci est vraisemblablement dû à des réactions de transferts de chaînes au cours de la réaction de polymérisation (11). Cependant, la faible différence observée sur les masses moléculaires ne devrait pas remettre en cause les conclusions.

3.2.3. Premières constatations.

Au vu des résultats précédents, il convient déjà de tirer quelques conclusions importantes.

L'influence de la benzophénone est primordiale. Nous avons constaté que mêmes les fortes concentrations conduisaient à de bons résultats.

Il semble que les taux de DCPOEMA utilisés au cours de ces tests soient trop élevés. En effet, on ne constate pas d'amélioration lorsque l'on passe du taux le plus faible (10 % massiques) au taux le plus élevé (32 % massiques). C'est pourquoi nous allons désormais étudier le comportement de terpolymères à faible concentration en DCPOEMA. Dans la suite de notre étude, ce pourcentage sera fixé à 10 % massiques de DCPOEMA dans les terpolymères.

Le rôle de l'amine n'a pas été mis en évidence. Il semble donc que le milieu fournisse un donneur d'hydrogène qui va réagir avec la benzophénone pour conduire à la formation d'un radical réactif (20-21). Au cours des travaux suivants, nous allons mener plusieurs expériences destinées à vérifier ce fait.

Désormais, nous n'allons donc plus ajouter d'amine dans nos formulations

photosensibles. Ceci nous permettra de nous affranchir du problème de jaunissement des résines souvent lié à la présence d'amine (22). Dans ses travaux, Allen a montré que l'utilisation d'amines tertiaires dans les formulations contribuait fortement au jaunissement des résines (23-24). Il suggère que la première étape du phénomène de jaunissement est l'oxydation des groupes méthylène adjacents à l'atome d'azote, ce qui conduit à des hydroperoxydes instables qui se dissocient pour donner des groupes carbonyle α,β -insaturés. Ces sous-produits absorbent fortement dans la région UV avec un maximum à 275 nm.

Suite à ces remarques, notre démarche va alors être la suivante :

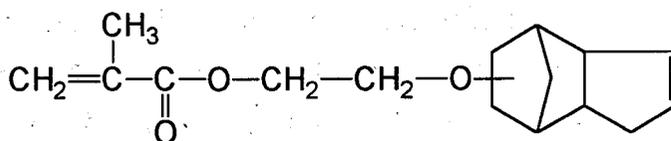
Dans un premier temps, nous allons effectuer des tests en utilisant un terpolymère contenant un dérivé du DCPOEMA. Ce dérivé ne possède pas de fonction insaturée. Nous vérifierons ainsi l'utilité de la double-liaison réactive du DCPOEMA.

Dans un second temps, nous allons travailler sur un terpolymère ne contenant aucun monomère réactif. Ce copolymère "MAM/ABu seuls" permettra de vérifier si le groupe méthoxy du DCPOEMA peut être considéré comme un donneur d'hydrogène (H en α de la fonction éther).

Enfin, nous allons vérifier l'efficacité d'un générateur de radicaux de type I (Darocur 1173). Ce générateur de radicaux, qui ne nécessite pas la présence d'un donneur d'hydrogène pour conduire à la création d'un radical réactif, nous permettra de vérifier uniquement l'efficacité de la double-liaison du DCPOEMA.

3.2.4. DCPOEMA normal et hydrogéné : différences de réactivités. Générateurs de radicaux de type I et II.

Le principe de la réaction de réticulation entre les particules de polymère de nos latex est basé sur l'utilisation de la double-liaison finale du DCPOEMA.



DCPOEMA

Nous avons voulu vérifier que la double-liaison du DCPOEMA intervenait

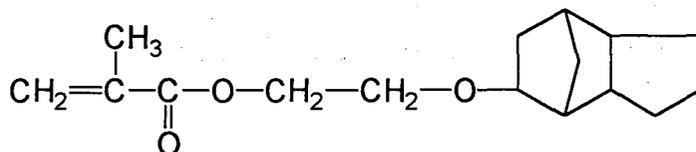
bien dans le processus de réticulation. Pour cela, nous avons synthétisé trois terpolymères de Tg proches et de masses moléculaires voisines. Le premier terpolymère contient du DCPOEMA. Le second contient un dérivé du DCPOEMA qui se différencie de son modèle par l'absence de fonction insaturée en bout de chaîne. Le troisième ne contient pas de monomère réactif.

La comparaison de ces essais doit nous permettre de mettre en évidence le rôle de la double-liaison et des sites portant des hydrogènes labiles dans des structures de type DCPOEMA (hydrogènes en α de la fonction éther).

monomère réactif	% massique DCPOEMA	% molaire DCPOEMA	Tg (°C)	Mn	Mw
DCPOEMA normal	3.6	1.7	- 43	113600	380000
DCPOEMA hydrogéné	3.1	1.5	- 34	140100	262200
Aucun	0	0	- 31	187200	369000

Tableau 13. Récapitulatif des analyses des terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.

Les deux premiers terpolymères possèdent une composition proche en comonomère. Seul le type de DCPOEMA différencie ces deux terpolymères.



DCPOEMAHYDRO, ou DCPOEMA hydrogéné

Nous avons mené une série de tests de photoresists de type négatif sur plusieurs formulations à base de ces terpolymères. Le milieu dans lequel nous avons travaillé étant un modèle en phase homogène, nous avons utilisé des générateurs de radicaux organosolubles. La benzophénone a été employée comme générateur de radicaux de type II. Nous avons choisi comme amorceur de type I le Darocur 1173 qui est un des modèles les plus courants pour ce type d'applications.

Les formulations étudiées sont sans amine. En effet, le rôle de l'amine est de fournir un proton au générateur de radicaux de type II pour mener, d'une part à un radical cétyle peu réactif, et d'autre part à un radical α -aminé qui sera rendu responsable de la réaction de réticulation (20). Le DCPOEMA pouvant être considéré comme donneur d'hydrogène, nous n'avons pas voulu masquer son effet par l'utilisation d'un autre site riche en hydrogènes labiles.

Nous avons formulé plusieurs préparations contenant chacune un terpolymère (MAM/ABu/DCPOEMA, MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné ou "MAM/ABu seuls") et un générateur de radicaux (benzophénone ou Darocur 1173). Après mélange des composants dans l'éther diéthylique, les formulations ont été étalées sur feuille de polyester à l'aide d'une réglette à spirale calibrée de 25 μm pour conduire à un film d'une épaisseur de 2 à 3 μm après évaporation de l'éther. La phase d'irradiation a été menée sous lampe Hanovia 900 watts 40 A. Le temps nécessaire à la formation des pastilles a alors été déterminé.

3 ^{ème} monomère →	DCPOEMA		DCPOEMAHYDRO		AUCUN	
gén. radicaux : type → pourcentage ↓	benzo.	Darocur	benzo.	Darocur	benzo.	Darocur
0 %	24	24	70	70	65	65
0.5 %	12	24	24	70	16	50
1 %	10	24	16	60	14	45
2 %	7	22	10	30	11	35
4 %	5	21	4	20	10	30
8 %	5	20	3	20	11	30

Tableau 14. Temps d'irradiation en secondes. Irradiation sous lampe Hanovia 900 watts. Epaisseur film avant séchage : 25 microns. Epaisseur film après séchage : 2 à 3 microns. Développement dans l'éther à 18°C.

Les résultats ont été représentés sous forme de graphes.

BENZOPHENONE

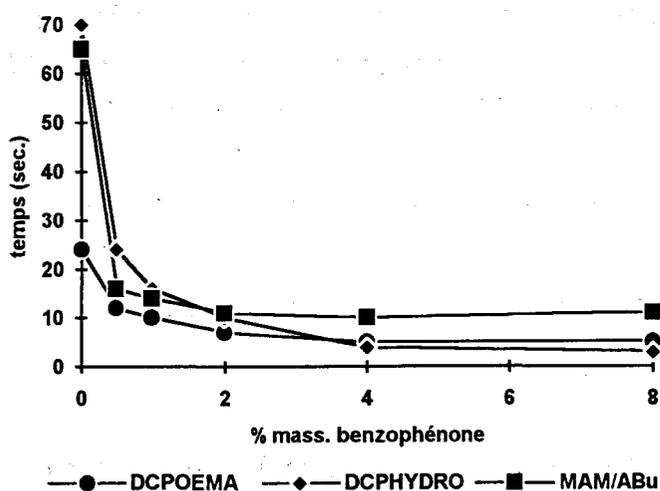


Figure 18. Variation des temps de réticulation pour les terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA, MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné et "MAM/ABu seuls". Générateur de radicaux = benzophénone.

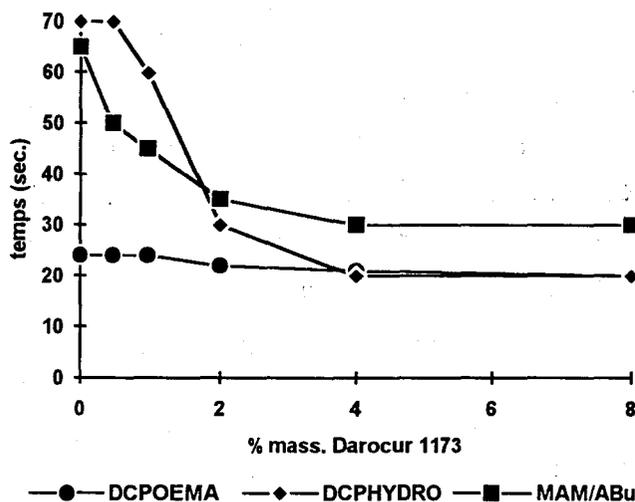
DAROCUR 1173

Figure 19. Variation des temps de réticulation pour les terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA, MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné et "MAM/ABu seuls". Générateur de radicaux = Darocur 1173.

3.2.4.1. Premiers commentaires.

Au vu des positions relatives des courbes, on peut tirer plusieurs renseignements.

Les systèmes contenant la benzophénone comme générateur de radicaux sont beaucoup plus efficaces que ceux comportant le Darocur 1173. En effet, dès que le pourcentage en générateur de radicaux atteint ou dépasse 0.5 % massique, les temps de formation des pastilles pour les systèmes à base de benzophénone sont inférieurs à ceux des systèmes à base de Darocur 1173. Le système de type II semble donc plus efficace dans notre cas que le système de type I. Ce fait confirme notre hypothèse de départ qui a été de privilégier le principe de réticulation basé sur une réaction de type II impliquant une génération de radicaux par réaction d'une cétone aromatique couplée à un donneur d'hydrogène pour conduire à la production d'un radical réactif.

Cependant, il convient de garder à l'esprit que, à concentrations massiques égales, la benzophénone absorbe plus fortement dans l'UV que le Darocur 1173.

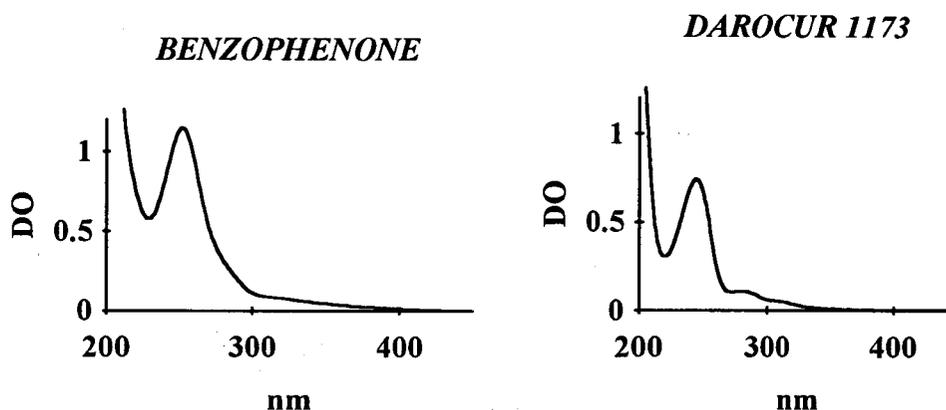


Figure 20. Spectres d'absorption UV de la benzophénone et du Darocur 1173. DO mesurées à $c = 0.1 \text{ g/l}$, $l = 1 \text{ mm}$.

Des différences d'absorption interviennent donc également, mais toujours au bénéfice de la benzophénone.

Les systèmes à base de benzophénone sont beaucoup moins dépendants du type de terpolymère que les systèmes contenant le Darocur 1173. Afin de faciliter la visualisation de ce phénomène, il faut tracer la différence des temps de formation entre DCPOEMA normal et hydrogéné, et ceci pour les deux générateurs de radicaux utilisés.

gén. radicaux →	benzophénone	Darocur 1173
pourcentage ↓	Δ (hydrogéné - normal)	Δ (hydrogéné - normal)
0 %	46	46
0.5 %	12	46
1 %	6	36
2 %	3	8
4 %	-1	-1
8 %	-2	0

Tableau 15. Différences des temps de réticulation entre terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA et MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné, en utilisant la benzophénone ou le Darocur 1173 comme générateurs de radicaux.

D'où le graphe suivant.

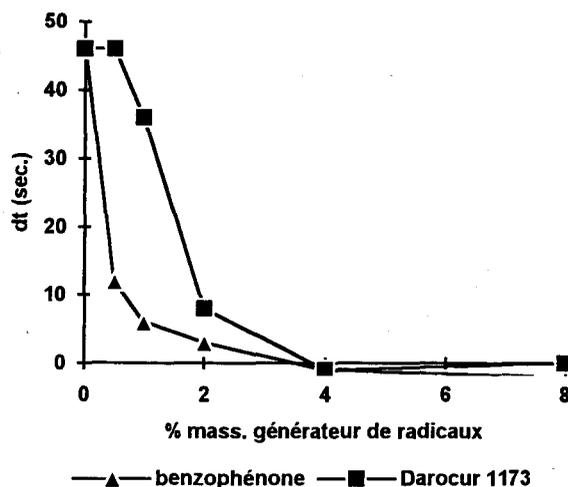


Figure 21. Différences des temps de réticulation entre terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA et MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné, en utilisant la benzophénone ou le Darocur 1173 comme générateurs de radicaux.

Le phénomène est surtout sensible aux faibles taux de générateur de radicaux. Les systèmes à base de benzophénone fonctionnent donc bien sur le principe de l'arrachement d'un proton sur un site autre que la double-liaison du DCPOEMA.

3.2.4.2. Probabilités de création d'un pontage entre deux chaînes.

Il serait bon de revenir sur les résultats présentés sur la figure 18 qui représente les temps de réticulation de films à base de terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA et MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné en fonction du taux de benzophénone ajouté dans le milieu.

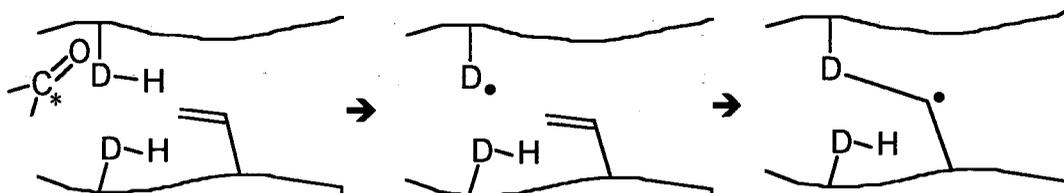
Aux faibles concentrations en benzophénone, les différences entre DCPOEMA normal et hydrogéné sont très marquées. Lorsque le pourcentage de benzophénone augmente, on constate que les différences s'amenuisent.

Nous allons tenter d'expliquer ce phénomène en termes de probabilités de formation d'un pontage. Cette fonction est égale à la probabilité de formation d'un radical, multipliée par la probabilité de la réaction entre un radical et 1) une fonction insaturée, 2) un autre groupement X sensible à l'attaque d'un radical. Lorsque le taux de DCPOEMA dans le terpolymère augmente, la concentration en fonctions insaturées augmente, ainsi que la concentration en sites donneurs d'hydrogène ("bras" du DCPOEMA possédant les fonctions éther).

p (pontage) =		p (form. R*) x [p (R* + //) ou p (R* + X)]		
à [C=O] faible	à [DCPOEMA] faible	faible	faible	faible
	à [DCPOEMA] élevée	faible	moyenne	faible
à [C=O] élevée	à [DCPOEMA] faible	élevée	moyenne	élevée
	à [DCPOEMA] élevée	élevée	élevée	élevée

Pour expliquer ce phénomène, aidons-nous du schéma suivant où sont représentés les groupements carbonyle à l'état excité, les fonctions insaturées du DCPOEMA et les autres groupes réactifs (donneurs d'hydrogène (D-H) ou autre fonction X).

à faibles concentrations en C=O :



à fortes concentrations en C=O :

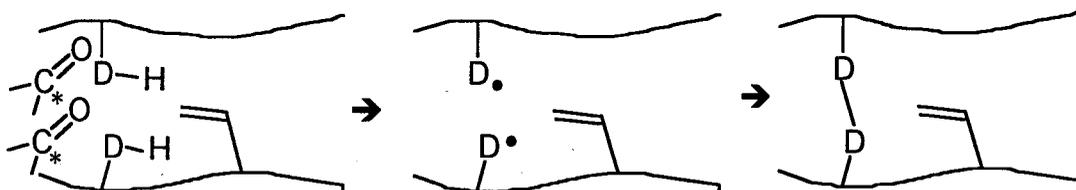


Figure 22. Influence de la concentration en générateur de radicaux de type II sur la probabilité de formation d'un pontage faisant intervenir le DCPOEMA.

Aux faibles concentrations en benzophénone, peu de radicaux vont être créés (via les donneurs d'hydrogène). Ces radicaux réagiront avec une insaturation pendante du DCPOEMA.

Aux fortes concentrations, de nombreux radicaux vont être formés. Après d'éventuelles réactions de transferts le long de la chaîne de polymère, deux radicaux pourront se trouver suffisamment proches pour former un pontage, au détriment de l'insaturation du DCPOEMA.

La même explication peut être apportée dans le cas du Darocur 1173 en considérant, à la place des donneurs d'hydrogène, des centres sensibles aux réactions de transfert (d'où formation de radicaux).

Ces analyses mettent donc en lumière la présence de donneurs d'hydrogène au sein de la formulation photosensible. Vraisemblablement, il s'agit

des hydrogènes situés en α de la fonction éther du DCPOEMA, ainsi que des hydrogènes tertiaires de ce monomère.

Cependant, il convient de tempérer ces remarques en faisant intervenir la notion de diffusion dans les milieux très visqueux. En effet, la probabilité de formation d'un pontage dépend de la faisabilité de trois étapes successives (25). Premièrement, deux chaînes doivent entrer en contact par translation l'une vers l'autre. Deuxièmement, les groupes réactifs doivent diffuser suffisamment près et dans une configuration spatiale adéquate pour permettre la formation d'un pontage, ce qui constitue la troisième étape.

Le milieu sur lequel nous travaillons, les terpolymères organiques homogènes, sont de viscosités si élevées que nous n'avons pas pu les mesurer expérimentalement au laboratoire. Or, il est généralement admis que lorsque l'on travaille dans des milieux très visqueux, les rencontres entre centres réactifs sont régulés par un phénomène de diffusion.

La constante de diffusion k_{diff} indépendante du temps concernant la rencontre entre deux molécules α et β est donnée par la relation de Smoluchowski (26):

$$k_{\text{diff}} = 4 \pi N \rho_{\alpha\beta} D 10^3$$

k_{diff} est exprimée en $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Dans cette expression, $\rho_{\alpha\beta}$ est le rayon de réaction des molécules α et β , D est la constante de diffusion relative entre α et β et N est le nombre d'Avogadro.

Plusieurs hypothèses et simplifications (particules considérées comme sphériques) conduisent à la forme suivante :

$$k_{\text{diff}} = \frac{8 R T}{3 \eta} 10^3$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue en K, et η la viscosité du milieu. En général, k_{diff} est de l'ordre de 10^6 (glycérol, $\eta = 945 \text{ mPa.s}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$) à $10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (benzène, $\eta = 0.6 \text{ mPa.s}$).

Sur ces bases, il est possible de calculer la valeur exacte de k_{diff} dans les terpolymères, et d'obtenir les temps de diffusion des radicaux vers les fonctions insaturées ou les autres groupements réactifs. La détermination des durées de vie des radicaux mis en jeu peut ainsi conduire aux probabilités de rencontre entre les différents groupes intervenant dans le processus de formation des pontages.

3.3. Conclusions sur les tests réalisés sur les films organiques homogènes.

Au cours des travaux réalisés sur des films organiques homogènes, nous avons montré la faisabilité de formation d'un pontage entre chaînes des terpolymères porteurs soit d'une fonction amine (MADAME), soit d'une fonction insaturée (DCPOEMA).

En ce qui concerne les terpolymères MAM/ABu/MADAME, nous avons vu que l'ajout d'un composé carbonylé aromatique (benzophénone) et d'un agent de réticulation (triallyloxytriazine) conduisait à des temps de réticulation satisfaisants.

Pour la famille des terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA, nous avons remarqué que lors des réactions de réticulation utilisant un générateur de radicaux de type II, l'ajout d'amine tertiaire n'était pas nécessaire, car la molécule de DCPOEMA joue elle-même le rôle de donneur d'hydrogène. Si on utilise un générateur de radicaux de type I, les résultats, tout en étant corrects, sont toutefois moins bons que ceux obtenus par le mécanisme de type II. Enfin, nous avons montré l'utilité de la double-liaison du DCPOEMA, et ceci surtout aux faibles pourcentages en générateur de radicaux de type II.

Dans les paragraphes suivants seront décrits les travaux réalisés sur des films obtenus après coalescence de latex qui sont des dispersions de particules de polymère dans une phase aqueuse.

Notre choix s'est porté sur l'utilisation exclusive de latex MAM/ABu/DCPOEMA, et cela pour deux raisons :

Au cours de la phase de préparation des latex (voir Chapitre 2 "Synthèse et caractérisation"), les tentatives de synthèse des latex contenant du MADAME ont échoué.

D'autre part, le choix exclusif du DCPOEMA comme monomère réactif a été décidé en accord avec la société ELF ATOCHEM.

En effet, jusqu'à maintenant, le monomère DCPOEMA a fait l'objet de plusieurs dépôts de brevets concernant son emploi en formulation.

Sa première utilisation est une fonction de diluant réactif dans des formulations organiques homogènes réticulables.

La deuxième possibilité est d'utiliser le DCPOEMA comme monomère dans une réaction de copolymérisation. On obtient alors un polymère comportant des fonctions pendantes insaturées. C'est de cette façon que nous avons utilisé ce monomère lors de la synthèse des terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA.

La troisième possibilité est l'emploi du DCPOEMA en tant qu'additif dans des latex. Son effet plastifiant permet alors de faire baisser la température de transition vitreuse du film coalescé. Le DCPOEMA peut alors réagir sous un rayonnement UV pour réticuler avec la matrice.

La dernière possibilité est d'utiliser le DCPOEMA dans des latex en faisant partie intégrante des particules de polymère (polymérisation en suspension de MAM, ABu et DCPOEMA). Ces synthèses ont été réalisées avec succès.

C'est pourquoi les tests photochimiques effectués sur des films issus de latex ont été réalisés uniquement avec le DCPOEMA comme monomère réactif.

Il en sera de même pour les tests réalisés sur les peintures où les latex MAM/ABu/DCPOEMA joueront un rôle de liant.

4. PHOTORETICULATION DE FILMS ISSUS DE LATEX.

Dans ce chapitre, nous allons adapter aux formulations à base de latex les connaissances accumulées au cours des travaux précédents. Il est utile de rappeler les conditions nécessaires à l'obtention d'une réaction de réticulation.

Le générateur de radicaux utilisé doit absorber le rayonnement UV auquel il sera soumis, ceci afin d'engendrer des radicaux réactifs responsables de la réaction de réticulation. Ces centres réactifs seront créés par voie monomoléculaire (type I) ou bimoléculaire (type II), puis induiront des pontages covalents entre les chaînes de polymère.

Le latex étant un milieu hétérogène, il est indispensable de tenir compte de la localisation des espèces réactives dans le latex et dans les films coalescés.

4.1. Formulations photosensibles.

Parmi les conclusions des tests réalisés sur les terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA en milieu organique homogène, nous retiendrons surtout que la présence d'une amine n'est pas nécessaire. D'autre part, il semble qu'un faible taux de DCPOEMA suffise pour mener à bien les réactions de réticulation. Enfin, les générateurs de radicaux de type I ou II donnent de bons résultats, avec cependant une préférence marquée pour le type II.

Dans la suite de nos travaux sur les latex, nous utiliserons donc des dispersions à faible taux en DCPOEMA, et nous testerons l'efficacité de générateurs de type I et II (ces derniers étant utilisés en l'absence d'amine).

Cependant, nous passons d'un milieu organique totalement homogène à un milieu hétérogène. Bien que le film coalescé apparaisse comme une phase continue homogène, le problème de la localisation du générateur de radicaux dans la dispersion se pose alors.

4.2. Choix des générateurs de radicaux.

Un latex est une dispersion de particules de polymère dans une phase aqueuse. Ce système fait donc apparaître deux phases : une phase organique et une phase aqueuse. Le générateur de radicaux le plus efficace doit conduire à la réaction de réticulation interparticulaire dans le film coalescé. La question est donc de savoir s'il est plus judicieux d'utiliser un générateur de radicaux organosoluble ou hydrosoluble.

A priori, l'utilisation d'un générateur de radicaux hydrosoluble permettrait la création de radicaux réactifs aux zones interparticulaires. En effet, étant situé dans la phase aqueuse, il resterait toujours placé entre les particules dans le film coalescé. Un composé organosoluble aurait plus tendance à diffuser au coeur des particules pour conduire à une réaction intraparticulaire. La réaction interparticulaire sera donc d'autant plus efficace que les molécules photosensibles auront tendance à se placer à la périphérie des particules de polymère lors de la phase de coalescence.

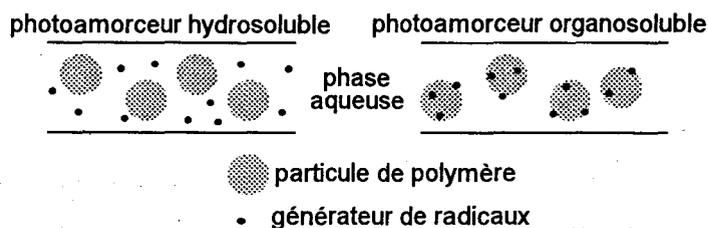


Figure 23. Différence d'affinité entre générateurs de radicaux hydrosolubles et organosolubles.

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons utilisé une gamme de générateurs de radicaux couvrant toutes les possibilités. Dans le tableau suivant sont répertoriés les générateurs de radicaux que nous avons utilisés au cours de nos tests.

Les générateurs de radicaux de type I induisent la création d'un radical réactif par rupture monomoléculaire, à la différence des générateurs de radicaux de type II qui nécessitent la présence d'un donneur d'hydrogène dans le milieu.

La majorité des générateurs de radicaux de type I que nous avons utilisés au cours de nos tests sont organosolubles. Seule une des molécules, l'Esacure Kip Water Emulsion, se présente sous la forme d'une émulsion à base aqueuse. Ce générateur de radicaux n'est pas vraiment hydrosoluble, car a priori non-porteur de groupes ioniques ou fortement polaires. Cependant, il n'entre pas non plus dans la catégorie des composés organosolubles. Sa présentation sous forme d'émulsion permet une bonne dispersion dans les milieux hétérogènes latex.

La benzophénone et la thioxanthone n'ont pas été utilisées au cours de ces tests. En effet, ces deux composés se présentent à l'état cristallisé à température ambiante, et leur forte hydrophobie n'aurait pas permis de les utiliser dans des formulations à base de latex. Nous avons utilisé le EHGE-BBA pour simuler l'action de la benzophénone. En effet, cette molécule comporte une chaîne qui peut la faire considérer comme un dérivé moins incompatible avec les latex que la benzophénone. EHGE-BBA et BTC se différencieront donc surtout par leur différence de solubilité, car ce sont deux molécules dérivées de la benzophénone et qui portent, soit une chaîne hydrophobe (EHGE-BBA organosoluble), soit un groupement ionique (BTC hydrosoluble).

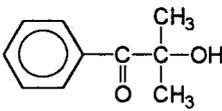
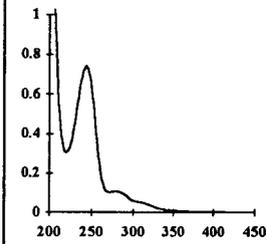
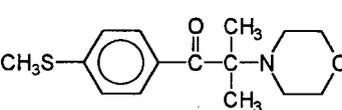
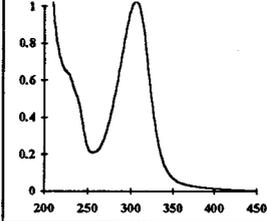
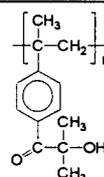
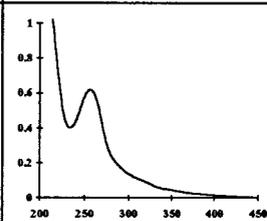
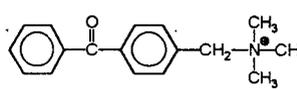
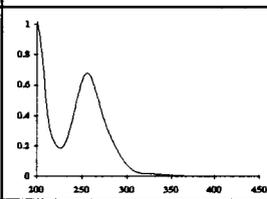
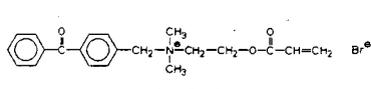
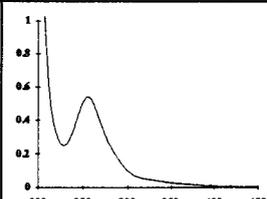
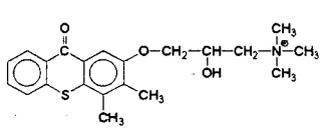
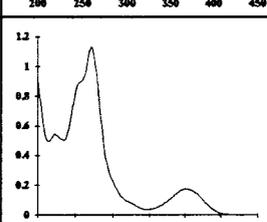
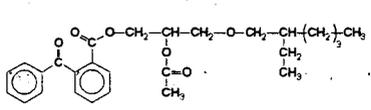
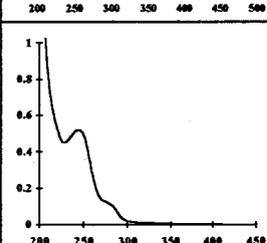
Nom	Formule Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Génération de radicaux	Solubilité	Spectre UV
Darocur 1173	 164.2	type I	organosoluble	
Irgacure 907	 279.4	type I	organosoluble	
Esacure Kip Water Emulsion	 410.6 (n=2)	type I	"hydrosoluble" (émulsion aqueuse)	
BTC	 289.8	type II	hydrosoluble	
ABQ	 418.3	type II	hydrosoluble	
QTX	 407.9	type II	hydrosoluble	
EHGE- BBA	 454.6	type II	organosoluble	

Tableau 16. Principales caractéristiques des générateurs de radicaux utilisés.
Spectres UV mesurés dans MeOH (organosolubles) ou dans
l'eau distillée (hydrosolubles). $l = 1 \text{ mm}$, $c = 0.1 \text{ g/l}$

Notre but est de choisir les générateurs de radicaux qui donneront les meilleurs résultats avec les latex spécifiques que nous avons précédemment synthétisés. Cependant, il convient également d'ébaucher un problème économique. En effet, quel serait l'intérêt d'un produit donnant des résultats excellents mais fort coûteux économiquement ? (51). Il faut en effet garder à l'esprit que ces travaux doivent conduire à la commercialisation possible d'un latex photoréticulable, et qu'il existe déjà sur le marché des concurrents pour ce type de produit.

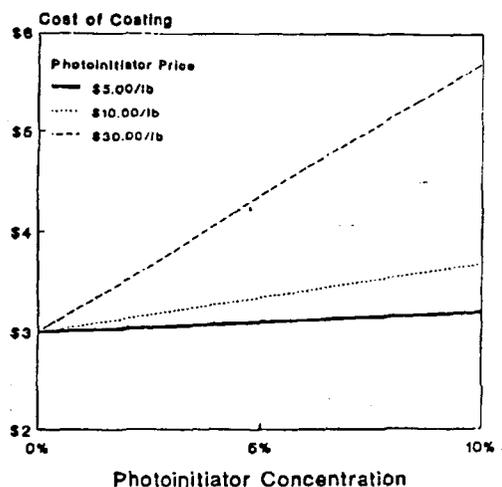


Figure 24. Effet de la concentration en générateur de radicaux sur le prix (51).

Enfin, il faudra prendre également en compte des problèmes de toxicité. Il sera donc judicieux de s'investir dans les voies qui permettent d'augmenter la photosensibilité des formulations avec des concentrations en générateur de radicaux aussi faibles que possible.

4.3. Choix des latex.

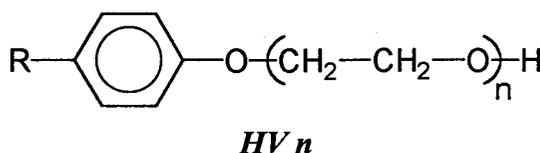
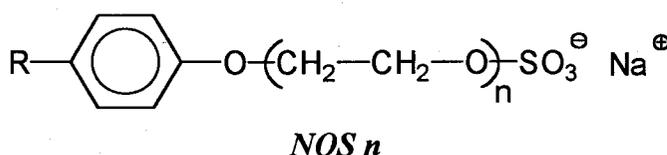
Les latex que nous avons utilisés sont exclusivement des latex MAM/ABu/DCPOEMA. Rappelons que ce choix résulte en particulier de la possibilité d'un dépôt de brevet concernant cette utilisation du DCPOEMA.

Pour mémoire, les latex que nous avons utilisés sont répertoriés dans le tableau suivant.

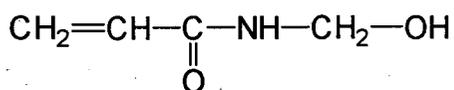
réactif	% mass. sur Φ orga.	Tg	E.S.	Taille (nm)
DCPOEMA	5	- 14.1	49.8	140
DCPOEMAHYDRO	5	- 17.2	48.5	170
ISOBORMA	5	- 3.0	50.1	220
Aucun	0	- 13.7	50.5	175

Tableau 17. Rappel sur les caractéristiques des latex MAM/ABu/DCPOEMA.
E. S. = extrait sec. Pour plus de détails, voir Chapitre 2 "Synthèse et caractérisation".

D'autre part, il est important de rappeler que tous ces latex sont stabilisés par des tensio-actifs.



Deux monomères supplémentaires ont été polymérisés avec MAM, ABu et DCPOEMA. Il s'agit de l'acide acrylique, qui permet de stabiliser le latex, et du N-(hydroxyméthyl) acrylamide, ou NMA.



N-(hydroxyméthyl) acrylamide (= NMA)

Les deux tensio-actifs, NOS *n* et HV *n*, contiennent de nombreuses fonctions éther. D'autre part, le NMA possède une fonction alcool en β de l'atome d'azote.

Ces trois composés peuvent donc parfaitement jouer le rôle de donneur d'hydrogène dans le milieu, avec une préférence très marquée pour le NMA. En effet, Bottom a travaillé sur l'influence des donneurs d'hydrogène avec les générateurs de radicaux hydrosolubles (27). Il a montré que les fonctions alcools pouvaient convenir, et ainsi se substituer aux amines jusqu'alors largement utilisées avec les générateurs de radicaux de type II hydrosolubles (28).

4.4. Tests photochimiques.

Nous avons utilisé le même principe que lors des tests de photoresists de type négatif effectués sur des films organiques homogènes.

Plusieurs différences sont à souligner. Les films de latex humide ont une épaisseur de 25 μm . Au cours de la phase de coalescence, l'eau s'évapore, et comme elle constitue environ 50 % en masse de la dispersion, l'épaisseur du film après coalescence est d'environ la moitié de celle avant coalescence. Des mesures précises ont permis de déterminer une épaisseur moyenne de 12 à 14 μm .

Le développement des films ne s'est pas fait dans l'éther diéthylique. En effet, dans le cas des films organiques homogènes, nous avons utilisé ce solvant pour préparer les formulations. Il était donc normal de l'utiliser lors de la phase de développement des films après irradiation. Dans le cas des films issus de latex, nous avons utilisé l'acétone comme solvant de développement. En effet, ce solvant est miscible à l'eau et permet également de dissoudre les parties organiques des latex. Les développements ont toujours été réalisés à température ambiante.

4.5. Résultats.

Dans la suite de notre étude, nous allons mener des tests photochimiques sur les films issus de latex. Dans un premier temps, nous utiliserons un latex contenant 5 % de DCPOEMA sur la phase organique. Ensuite, nous vérifierons l'utilité de la double-liaison du DCPOEMA en utilisant plusieurs latex spéciaux qui contiennent, soit un dérivé hydrogéné du DCPOEMA, soit un monomère ressemblant au DCPOEMA (ISOBORMA), soit aucun monomère réactif.

4.5.1. Latex avec 5 % de DCPOEMA.

Nous avons voulu vérifier l'efficacité de plusieurs générateurs de radicaux de type I ou II, hydrosolubles ou organosolubles.

Nous n'avons ajouté aucune amine dans le milieu, ceci afin de vérifier si les générateurs de radicaux de type II pouvaient trouver des donneurs d'hydrogène dans le milieu latex.

Sauf précision contraire (cas du BTC), les films ont une épaisseur humide de 25 μm .

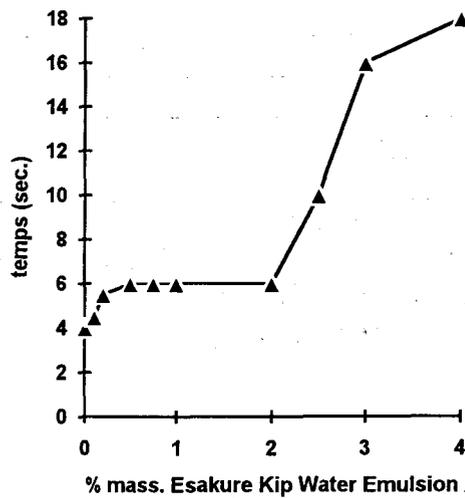
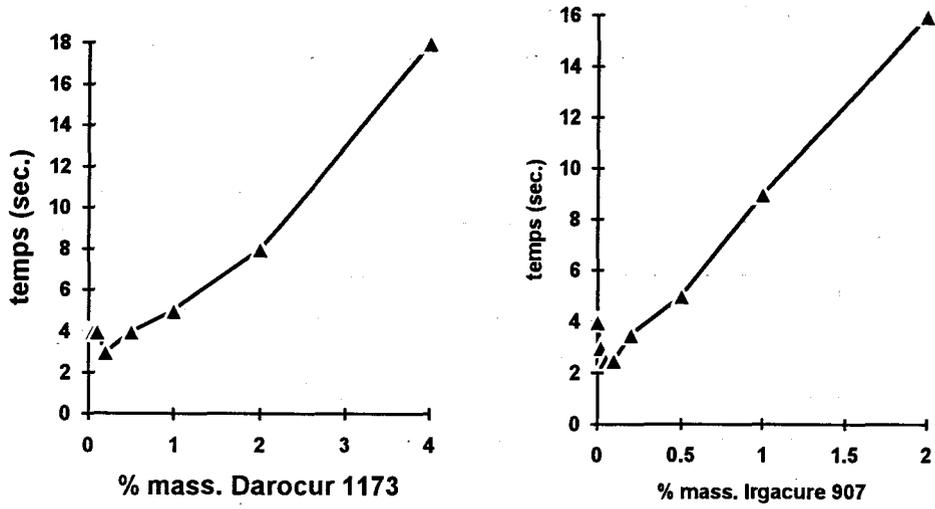
Les durées d'exposition sous lampe Hanovia conduisant à la réticulation des films sont exposées dans le tableau suivant.

%	Darocur 1173	Irgacure 907	Esacure Emulsion	BTC 10 μm	BTC 25 μm	ABQ	QTX	EHGE - BBA
0	4 sec.	4 sec.	4 sec.	2.5 sec.	4 sec.	4 sec.	4 sec.	4 sec.
0.02	-	3	-	-	-	-	-	-
0.05	4	2.5	-	-	-	-	-	-
0.1	4	2.5	4.5	-	-	-	-	2.5
0.2	3	3.5	5.5	-	-	-	-	-
0.25	-	-	-	-	-	2.5	4	2.5
0.4	-	-	-	-	-	-	-	2.25
0.5	4	5	6	1.75	2.5	2	2.5	-
0.75	-	-	6	1.25	1.5	2	2	2.75
1	5	9	6	1	1.25	3	1.5	-
1.25	-	-	-	0.75	1	-	-	-
1.5	-	-	-	1	1.25	3	-	4.5
2	8	16	6	1.25	2.5	-	10	4.5
2.5	-	-	10	-	-	-	-	-
3	-	-	16	-	-	-	-	-
4	18	-	18	3	4	-	100	-

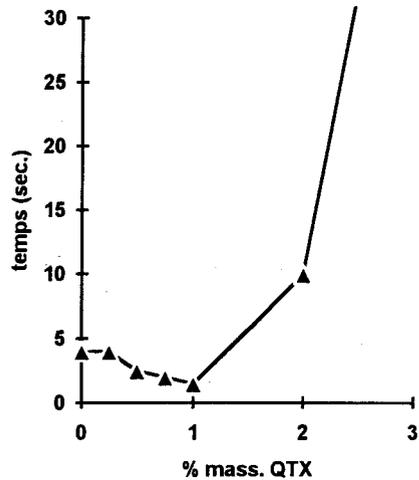
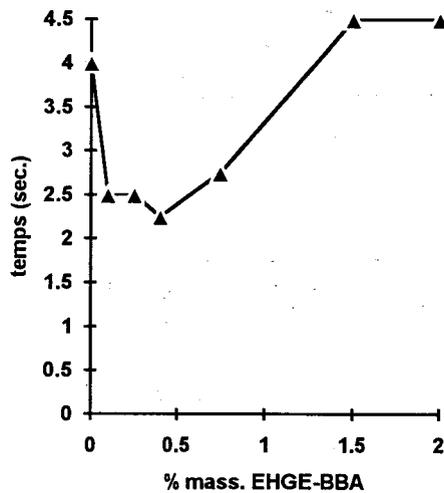
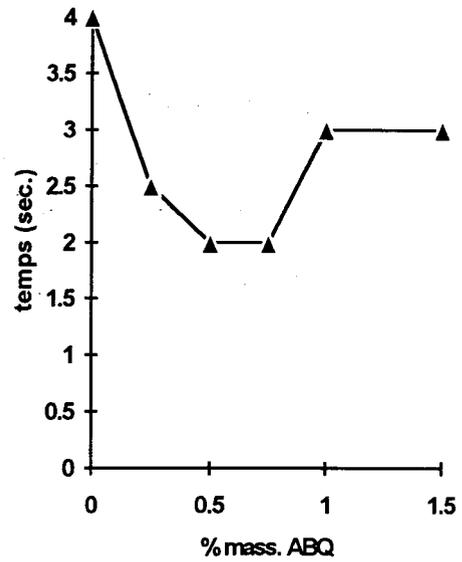
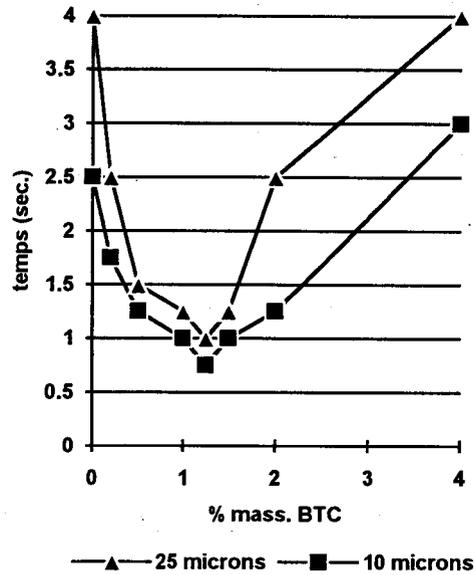
Tableau 18. Durées d'irradiation en secondes. Latex MAM/ABu/DCPOEMA 5% mêlé à divers générateurs de radicaux. Irradiation sous lampe Hanovia 900 watts. Epaisseur film avant séchage : 25 microns. Epaisseur film après séchage : 13 microns. Développement dans l'acétone à 18°C.

Les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques sur latex humides. Pour obtenir les taux en générateur de radicaux sur les films coalescés, il suffit de multiplier ces valeurs par 2.

Ces données sont également présentées sous forme de graphes.



Les irradiations U.V. sur les formulations utilisant le BTC comme générateur de radicaux ont été effectuées sur des films d'épaisseur variable : 10 μm et 25 μm humide.



Tous ces tests ont été réalisés sur un latex MAM/ABu/DCPOEMA possédant 5 % massiques de DCPOEMA sur la phase organique. Les courbes ont la même allure générale. La première partie est toujours conforme à ce que nous attendions, c'est-à-dire une augmentation de la photosensibilité des formulations lorsque le taux de générateur de radicaux dans le milieu augmente. La seconde partie est plus surprenante. En effet, nous constatons une baisse de la photosensibilité lorsque le pourcentage en générateur de radicaux atteint et dépasse un taux optimal.

4.5.2. Latex spéciaux.

Nous avons synthétisé 3 latex spéciaux destinés à prouver l'utilité de la double-liaison réactive du DCPOEMA (voir chapitre 2 "Synthèse et caractérisation"). Nous avons testé des formulations photosensibles se composant

d'un latex spécial et d'un générateur de radicaux hydrosoluble, le BTC (sans ajout d'amine).

Les tests de photoresists de type négatif ont été réalisés exactement dans les mêmes conditions que les essais photochimiques effectués précédemment sur les latex contenant du DCPOEMA normal.

Les résultats sont présentés dans les tableaux et figures suivantes.

4.5.2.1. Latex MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné.

% BTC	t (sec.)
0	8
0.53	6
0.99	7
1.99	8
4.04	16

Tableau 19. Temps de réticulation nécessaire sous lampe Hanovia 900 watts. Latex MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné + BTC. Epaisseur film avant séchage : 25 microns. Epaisseur film après séchage : 13 microns. Développement dans l'acétone à 18°C.

Latex MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné

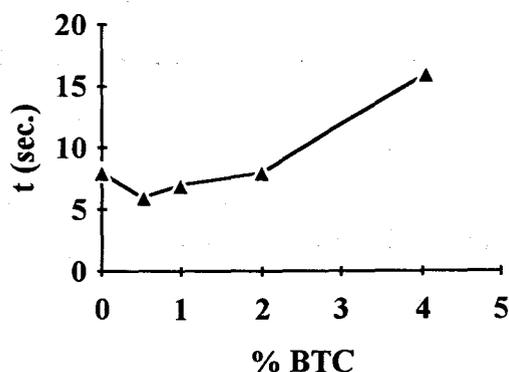


Figure 25. Temps de réticulation nécessaire sous lampe Hanovia 900 watts. Latex MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné + BTC.

4.5.2.2. Latex MAM/ABu/ISOBORMA.

% BTC	t (sec.)
0	14
0.45	11
1.03	20
2	25
4.01	35

Tableau 20. Temps de réticulation nécessaire sous lampe Hanovia 900 watts.
 Latex MAM/ABu/ISOBORMA + BTC.
 Epaisseur film avant séchage : 25 microns. Epaisseur film après séchage : 13 microns. Développement dans l'acétone à 18°C.

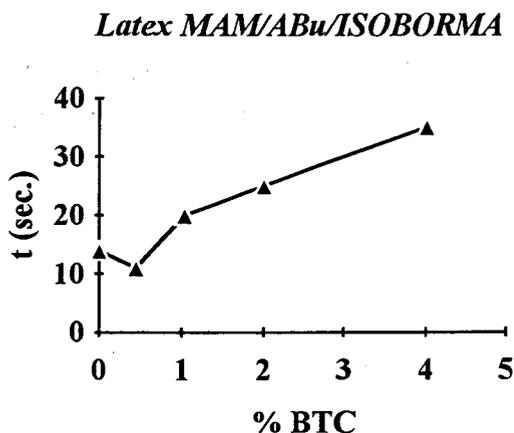
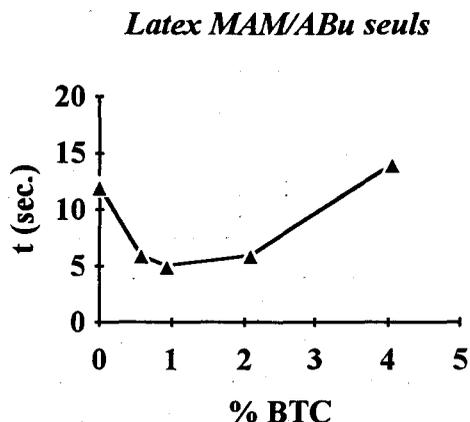


Figure 26. Temps de réticulation nécessaire sous lampe Hanovia 900 watts.
 Latex MAM/ABu/ISOBORMA + BTC.

4.5.2.3. Latex "MAM/ABu seuls".

% BTC	t (sec.)
0	12
0.58	6
0.93	5
2.08	6
4.05	14

Tableau 21. Temps de réticulation nécessaire sous lampe Hanovia 900 watts.
 Latex "MAM/ABu seuls" + BTC.
 Epaisseur film avant séchage : 25 microns. Epaisseur film après séchage : 13 microns. Développement dans l'acétone à 18°C.



*Figure 27. Temps de réticulation nécessaire sous lampe Hanovia 900 watts.
Latex "MAM/ABu seuls" + BTC.*

Comme dans le cas des latex contenant du DCPOEMA, nous constatons que les graphes font apparaître deux parties distinctes : la photosensibilité des formulations augmente puis diminue avec l'accroissement de la concentration en générateur de radicaux.

4.5.3. Interprétations.

Dans cette partie, nous allons analyser les nombreux résultats issus des tableaux et courbes précédentes.

4.5.3.1. Tendances globales.

Toutes les courbes présentent la même allure générale. On assiste tout d'abord à un accroissement de la photosensibilité des formulations lorsque le pourcentage en générateur de radicaux augmente. Puis, aux plus fortes concentrations, la photosensibilité décroît. Il semble que le temps de réticulation augmente alors plus ou moins linéairement avec la concentration en générateur de radicaux.

4.5.3.2. Classement des résultats.

Nous avons classé les données issues des tableaux précédents. Notre but est de choisir les générateurs de radicaux qui donneront les meilleurs résultats avec les latex spécifiques que nous avons précédemment synthétisés.

Pour chaque générateur de radicaux utilisé, il existe un pourcentage optimal qui conduit au temps de réticulation le plus court. Ce taux optimal a été

transformé en nombre de moles de générateur de radicaux pour une mole de DCPOEMA.

	BTC	QTX	ABQ	EHGE -BBA	Irgacure 907	Darocur 1173	Esacure Emulsion
% optimal	1.25	1	0.75	0.4	0.1	0.2	0.1
t mini (sec.)	1	1.5	2	2.25	2.5	3	4
n gén. rad.	0.45	0.22	0.17	0.09	0.04	0.09	0.02

Tableau 22. Temps de réticulation les plus courts (sec.) et % optimal pour chaque générateur de radicaux avec un latex MAM/ABu/DCPOEMA 5 %. Nombre de moles de générateur de radicaux pour une mole de DCPOEMA.

Sur la figure suivante sont récapitulés les temps minimaux de réticulation et les pourcentages optimaux pour chaque générateur de radicaux.

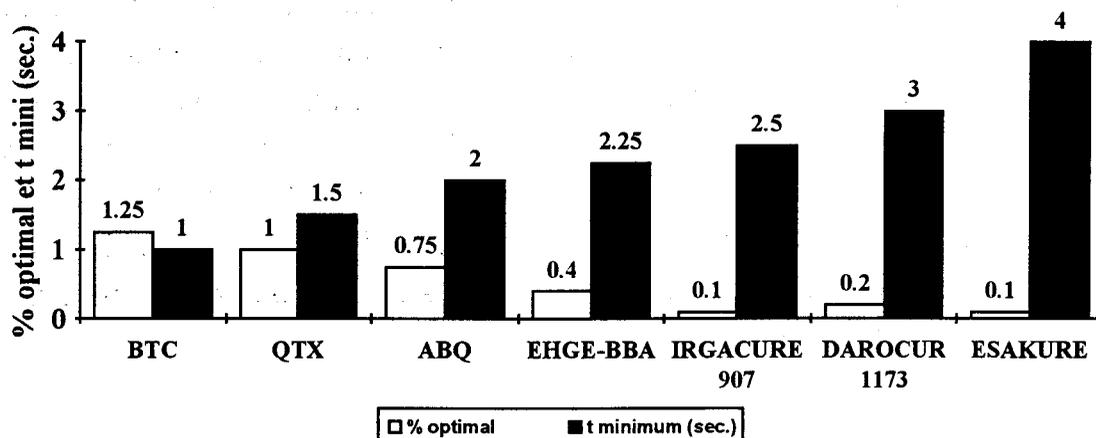


Figure 28. % optimal et temps minimal de réticulation pour chaque générateur de radicaux avec un latex MAM/ABu/DCPOEMA 5 %.

Cette figure présente le temps nécessaire pour obtenir une bonne réticulation du revêtement. Plus ce temps est court, meilleure est la performance du générateur de radicaux correspondant. D'autre part, il est souhaitable que la concentration en générateur de radicaux soit la plus basse possible, ne serait-ce que pour des raisons économiques ou de toxicité.

Ce sont les générateurs de radicaux de type II hydrosolubles qui donnent les meilleurs résultats. Ce fait conforte le choix que nous avons fait dès le début de nos travaux, ainsi que les hypothèses émises. Le générateur de radicaux QTX concilie à lui seul deux qualités. Il permet en effet d'obtenir des temps de réticulation courts tout en étant présent en faible quantité dans les formulations. D'autre part, son spectre d'absorption UV est plus décalé vers le visible que dans le cas des autres molécules photosensibles. En effet, il présente un pic d'absorption vers 400 nm, ce qui lui permet d'absorber un peu dans le

rayonnement visible.

Le BTC et l'ABQ donnent également des résultats satisfaisants. Le BTC conduit à des réticulations très rapides. L'ABQ, bien que moins efficace, est appréciable pour son faible taux dans les formulations photosensibles.

Cependant, il faut garder à l'esprit que ces produits sont normalement destinés à être utilisés dans des conditions d'expositions UV naturelles. La lumière solaire est beaucoup moins intense que la lampe Hanovia que nous avons utilisée au cours de nos tests. D'autre part, le rayonnement solaire est moins riche en rayonnement UV que notre source de laboratoire.

Il conviendrait donc de recommander le générateur de radicaux de type II hydrosoluble BTC qui donne les temps d'exposition aux UV les plus courts. Cependant, au cours de nos travaux, nous avons appris que le BTC ne serait bientôt plus commercialisé par la société IBIS qui nous le fournissait. Au cours des tests photochimiques effectués sur les peintures, nous avons donc également utilisé les trois générateurs de radicaux BPQ, ABQ et QTX. Ces résultats font l'objet d'une partie indépendante de ce mémoire (voir Chapitre 4 "Application aux peintures"). Les résultats obtenus permettent d'affirmer que le BTC et l'ABQ donnent des résultats satisfaisants lorsqu'ils sont utilisés dans des formulations fortement pigmentées.

4.5.3.3. Perte de sensibilité aux fortes concentrations en générateur de radicaux.

Nous avons constaté que lors de l'utilisation de fortes concentrations en générateur de radicaux, la photosensibilité des formulations diminuait. Pour expliquer ce phénomène, nous allons analyser quatre hypothèses possibles. La première concerne la recombinaison de radicaux avant qu'ils puissent engendrer une réaction de réticulation. La deuxième hypothèse est l'isolement des particules de polymère par la formation d'un film liquide (dû aux générateurs de radicaux en excès) à la périphérie des particules après la phase de coalescence. La troisième hypothèse concerne la diffusion des générateurs de radicaux au coeur des particules de polymère. Enfin, la quatrième hypothèse est un effet d'écran dû à l'excès en générateurs de radicaux.

4.5.3.3.1. Recombinaison de radicaux.

Dans le cas des polymérisations en chaîne, la masse moléculaire et le taux de réticulation d'un polymère est déterminé aussi bien par le type de système réticulable que par le générateur de radicaux utilisé pour amorcer la réaction. Dans le cas d'un système monofonctionnel, un faible taux de générateur de radicaux va conduire à la création d'un nombre restreint de radicaux. Il y aura donc peu de chaînes grandissantes via la phase de propagation. Ces chaînes auront plus tendance à entrer en contact avec d'autres fonctions réactives plutôt que de rencontrer d'autres radicaux. Par contre, une forte concentration en générateur de radicaux conduira à la formation de nombreux sites (chaînes grandissantes). Ce grand nombre de chaînes aura une tendance plus marquée pour la phase de terminaison qu'un système à faible concentration en générateur de radicaux. Finalement, on obtiendra des masses moléculaires plus disparates et plus faibles (52).

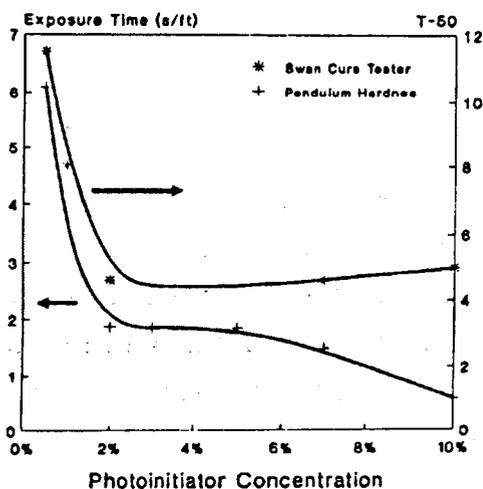
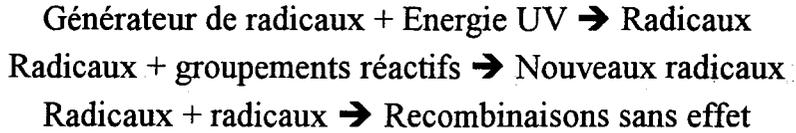


Figure 29. Effet de la concentration en générateur de radicaux sur la vitesse de réticulation (51).

Les travaux de Hutchison (29) ont montré que la réaction de polymérisation du méthacrylate de méthyle avec des éthers de benzoïne atteint un maximum suivi d'une baisse lorsque la concentration en générateur de radicaux augmente. Ce fait est expliqué en termes de distribution non-uniforme des radicaux, la majorité étant concentrée dans les couches superficielles des films, au plus près de la source d'irradiation. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'épaisseur du film est grande.

Pour comprendre ce phénomène, il faut garder à l'esprit le mécanisme suivant :



Ce schéma est représentatif d'une polymérisation en chaîne. Dans notre cas, en raison de la faible concentration en fonctions polymérisables, la chaîne sera très courte.

La première ligne représente la phase d'*amorçage*, la seconde est la phase de *propagation* et la troisième est la phase de *terminaison*.

Il existe un nombre minimal de pontages covalents conduisant à la réticulation d'un système donné. Si la concentration en générateur de radicaux est trop basse, l'énergie du rayonnement ultraviolet incident ne sera pas utilisée de façon optimale. Cela signifie que le nombre de radicaux produits sera faible comparé au nombre de sites réactifs présents dans la formulation photosensible. De ce fait, le taux de réticulation sera plus faible que prévu.

La théorie exposée dans les lignes précédentes pourrait convenir aux phénomènes observés lors des tests réalisés en milieu hétérogène. A forte concentration en générateur de radicaux, les radicaux formés pourraient avoir tendance à se recombinaison entre eux plutôt que de réagir sur des insaturations du DCPOEMA. Cependant, il est surprenant que ce phénomène ne soit pas observé en milieu homogène.

Pour émettre une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène, il convient d'introduire la notion de diffusion dans un milieu organique homogène et dans un milieu hétérogène latex.

Rappelons que, dans le cas d'une photopolymérisation en chaîne, la vitesse de propagation est :

$$P_{\text{propag}} = k_{\text{propag}} [R^*] [M]$$

La vitesse de terminaison est :

$$P_{\text{term}} = k_{\text{term}} [R^*]^2$$

Pour obtenir des résultats dans le cas de la réticulation entre chaînes de polymère MAM/ABu/DCPOEMA, il faudrait pouvoir calculer la distance moyenne entre deux radicaux R* ainsi que la distance moyenne entre un radical R* et une fonction insaturée du DCPOEMA.

D'autre part, il faudrait pouvoir déterminer le temps de diffusion des radicaux R* dans les matrices homogènes organiques (terpolymères) et les matrices hétérogènes latex.

La théorie de la diffusion dans les microémulsions a déjà été étudiée (30-31), ainsi que la thermodynamique des microémulsions (32-33). Cependant, toutes ces études ont été menées sur des milieux hétérogènes non-coalescés.

Notre problème de diffusion concerne un latex coalescé. Un film issu de latex coalescé pourrait a priori apparaître comme une phase homogène. Cependant, bien qu'il y ait eu déformation des particules et interpénétration au cours de la phase de coalescence, il n'en demeure pas moins que la diffusion au sein d'un latex coalescé sera plus difficile que la diffusion dans une phase réellement homogène (terpolymères). Ainsi les radicaux auront-ils plus de facilité à diffuser dans le milieu homogène que dans le milieu latex coalescé. Il faut garder à l'esprit que dans le milieu homogène, les générateurs de radicaux et les groupements insaturés réactifs sont répartis régulièrement dans la matrice. Dans le milieu hétérogène, les générateurs de radicaux hydrosolubles auront plus tendance à se trouver dans les zones interparticulaires après la phase de coalescence. La proximité forcée de tous les générateurs de radicaux, ajoutée à une diffusion moins facile que dans les milieux homogènes, conduira plus facilement aux phénomènes de recombinaisons radicaux / radicaux lorsque de fortes concentrations en générateur de radicaux seront utilisées. Les phénomènes observés dans les milieux hétérogènes aux fortes concentrations en générateur de radicaux pourraient s'expliquer ainsi. Enfin, le même phénomène est observé pour les générateurs de radicaux organosolubles. Ce phénomène pourrait s'expliquer comme précédemment, à ceci près que les générateurs de radicaux organosolubles auront tendance à diffuser au coeur des particules de polymère. La forte concentration en radicaux n'aura pas lieu dans les zone interparticulaires, mais dans les particules elles-mêmes.

L'hypothèse de la recombinaison des radicaux pour expliquer la perte de sensibilité aux fortes concentrations en générateur de radicaux est cependant sujette à de fortes restrictions donc il faut tenir compte. Le facteur viscosité est le plus important : l'hypothèse énoncée ci-dessus est surtout valable pour des

milieux de viscosité faible, comme les photopolymérisations de films liquides. Dans le cas des films de latex coalescés, la viscosité est beaucoup plus importante et pourrait freiner la diffusion des radicaux dans le milieu et ainsi diminuer la *probabilité de recombinaison* entre radicaux (bien que la *durée de vie* des radicaux augmente lorsque la viscosité du milieu augmente).

4.5.3.3.2. Isolement des particules.

Cette hypothèse concerne la diffusion des générateurs de radicaux vers les particules de polymère (formation d'un film liquide entre les particules après coalescence).

De nombreux travaux ont déjà été effectués sur la mobilité des molécules dans les milieux hétérogènes. Fouassier a travaillé sur la localisation des espèces dans les milieux micellaires (34). La localisation des surfactants dans les milieux latex a également été beaucoup étudiée (35-38). Tous ces travaux ont conclu à la localisation préférentielle des surfactants aux interfaces air/film et film/support dans les films de latex coalescés et laissés ainsi une longue période de temps.

Une approche intéressante est celle de Tung (39) qui différencie deux phénomènes, la floculation et la coalescence. Dans le phénomène de floculation (40-41), les particules de polymère se réunissent très lentement, laissant ainsi le temps aux molécules se trouvant entre les particules de polymère de migrer dans les zones non-occupées. Lors de la coalescence, le phénomène est tout autre. En effet, le mécanisme rapide de la coalescence, couplé à une évaporation de l'eau (augmentation de la concentration de toutes les espèces présentes), conduit à piéger des molécules aux zones interparticulaires. Ce phénomène pourrait s'adapter à notre cas en considérant que ce sont les générateurs de radicaux (hydrosolubles et organosolubles) qui formeront ainsi un film liquide entre les particules de polymère. Kast a mené une étude sur ce phénomène (42).

Sa représentation pourrait être la suivante.

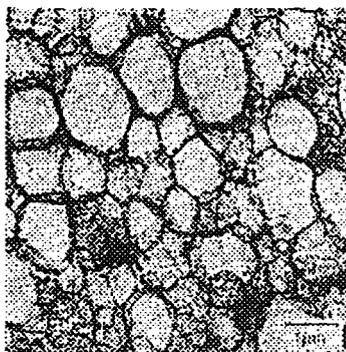


Figure 30. Mauvaise cohésion entre particules de latex (mélange de deux latex de Tg très différentes) (42). Echelle : 7 mm correspondent à 1 μ m.

Nous avons réalisé quelques observations sous microscope optique afin de déterminer l'existence éventuelle d'un problème physico-chimique. Ces mesures n'ont montré aucune hétérogénéité du film de latex coalescé. Cependant, ces observations ont été menées à de trop faibles grossissements pour en tirer des résultats probants. La photographie présentée ci-dessous, extraite d'un article (42) a été prise à très fort grossissement. L'observation de films de latex a fait l'objet de nombreux travaux. Cependant, les techniques utilisées n'étaient pas disponibles au sein de notre laboratoire de recherche (manipulation des particules de polymère par un laser, observation par S.A.N.S. – *Small Angle Neutron Scattering*) (43-50).

Les générateurs de radicaux organosolubles auraient donc tendance à se placer à la périphérie des particules de polymère organique durant la phase de coalescence et pourraient, à fortes concentrations, jouer le rôle d'agents de coalescence présents dans le milieu. Le phénoxy éthanol, de structure assez proche de celle du Darocur 1173, est en effet un agent de coalescence très efficace dans les latex acryliques. A concentration élevée, une plastification trop importante de la périphérie des particules pourrait limiter l'efficacité des pontages.

Les générateurs de radicaux hydrosolubles sont quant à eux porteurs de fonctions ioniques et pourraient donc se placer de façon encore plus préférentielle autour des particules de polymère, porteuses elles aussi de fonctions ioniques (tensio-actifs), conduisant ainsi à un écrantage renforcé autour des particules organiques.

4.5.3.3.3. Diffusion dans les particules de polymère.

Une autre hypothèse pouvant expliquer la perte de sensibilité est la diffusion des générateurs de radicaux au coeur même des particules de polymère organique.

Cette explication semblerait convenir aux molécules organosolubles qui auraient une affinité marquée pour les particules de polymère. Au-delà d'une certaine concentration seuil en générateur de radicaux, ceux-ci pourraient commencer à diffuser dans les particules. Les photons seraient absorbés pour partie par les molécules photosensibles se trouvant à la périphérie d'une particule, et pour partie par les molécules ayant diffusé au coeur de la particule. La probabilité de la seconde voie est d'autant plus élevée que la proportion en générateur de radicaux organosolubles ayant diffusé dans la particule sera grande. Il est aisément concevable que les radicaux ainsi formés vont conduire à renforcer la cohésion intraparticulaire, au détriment de la cohésion interparticulaire. Un excès en générateur de radicaux organosolubles aurait ainsi un effet négatif sur la photosensibilité des formulations.

Cependant, cette hypothèse n'est pas vraiment concevable dans le cas des molécules hydrosolubles porteuses de fonctions ioniques. En effet, il semble improbable que de tels composés puissent diffuser dans un milieu exclusivement organique. La diffusion à l'intérieur des particules de polymère de molécules ayant des propriétés d'agent de coalescence est d'autre part relativement limitée. Or, le phénomène observé est le même dans le cas des formulations à base de générateurs de radicaux organosolubles et hydrosolubles. Il semble donc que cette hypothèse ne soit pas valable dans notre cas.

4.5.3.3.4. Effet d'écran.

Le rôle principal d'un générateur de radicaux dans un système photoréticulable sous rayonnement ultraviolet est de convertir l'énergie fournie par la source d'irradiation en radicaux libres. Ces radicaux vont alors initier la réticulation entre groupements réactifs (dans notre cas la double-liaison terminale du DCPOEMA). Théoriquement, on pourrait penser qu'une augmentation de la concentration en générateur de radicaux conduira à une augmentation de la vitesse de la réaction de réticulation. Ceci n'est pas vérifié dans la réalité (voir figure 29 page 109) (51). En effet, l'efficacité des générateurs de radicaux dans

les polymérisations radicalaires diminue au-delà d'une concentration optimale. Ceci provient de l'effet de filtre interne dû au générateur de radicaux lui-même (52).

Aux faibles concentrations, la vitesse de réticulation tend à augmenter lorsque l'on accroît la concentration en générateur de radicaux. Il existe un pourcentage optimal qui est déterminé par l'ensemble *générateur de radicaux / source d'irradiation / type de formulation photosensible*. Au-delà de ce point, la photoréticulation peut atteindre une asymptote ou ralentir.

Dans le cas des systèmes ou des revêtements épais photoréticulables sous rayonnement ultraviolet, l'absorption de l'énergie lumineuse obéit à la loi de Beer-Lambert.

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon c l}$$

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon c l}$$

avec T = transmission, ϵ = coefficient d'extinction molaire, l = épaisseur du film, c = concentration en générateur de radicaux, I_t = intensité du rayonnement à la sortie du film, I_0 = intensité du rayonnement incident.

La loi de Beer-Lambert montre que l'intensité à une profondeur donnée l décroît lorsque la concentration en générateur de radicaux augmente.

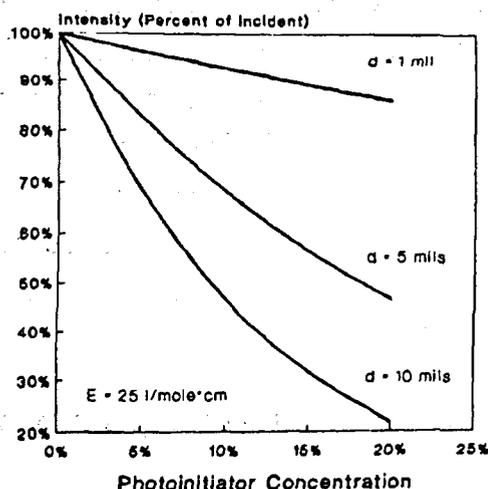


Figure 31. Effet de la concentration en générateur de radicaux sur l'intensité de l'énergie lumineuse à une profondeur donnée (51).

L'énergie du rayonnement incident est soit absorbée par le revêtement, soit transmise à travers lui (53). On obtient alors les équations suivantes.

$$I_0 = I_a + I_t$$

$$I_a = I_0 - I_t$$

$$\frac{I_a}{I_0} = 1 - T$$

$$\text{d'où } I_a = I_0 \times (1 - 10^{-\epsilon Cl})$$

I_a représente l'énergie absorbée à travers le film. En calculant δI_a à une profondeur de l et $l + \delta l$, on peut déterminer l'énergie absorbée par une couche d'épaisseur δl située à une profondeur l dans le film. La concentration en radicaux dans cette couche est directement liée à l'énergie absorbée par cette même couche. Comme le montre la dernière équation, l'énergie absorbée, et donc le nombre de radicaux produits, varie en fonction de la concentration en générateur de radicaux.

La méthode de calcul exposée est simplifiée. Elle présente certains défauts dont le plus important est l'absence d'un facteur correctif faisant intervenir le rendement quantique entre l'énergie absorbée et le nombre de radicaux produits. D'autre part, cette méthode de calcul est basée sur l'étude d'une seule longueur d'onde. Dans la réalité, on ne travaille que rarement en lumière monochromatique et la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ dépend de la longueur d'onde. Un calcul exact serait donc beaucoup plus complexe. Cependant, malgré ces défauts, cette méthode rend compte assez fidèlement des phénomènes réels.

Nous avons voulu vérifier expérimentalement l'effet d'écran sur nos propres formulations à base de latex MAM/ABu/DCPOEMA et de générateurs de radicaux. Nous avons choisi de préparer des films d'épaisseurs 10 et 25 μm (humide) contenant, soit l'ABQ (hydrosoluble de type II), soit le Darocur 1173 (organosoluble de type I). Les films coalescés ont été irradiés sous la lampe Hanovia. Après chaque irradiation, la spectroscopie ultraviolette a permis de relever l'absorbance des films aux longueurs d'onde 255 nm (pour l'ABQ) et 243 nm (pour le Darocur 1173).

Les résultats sont présentés sur la figure suivante.

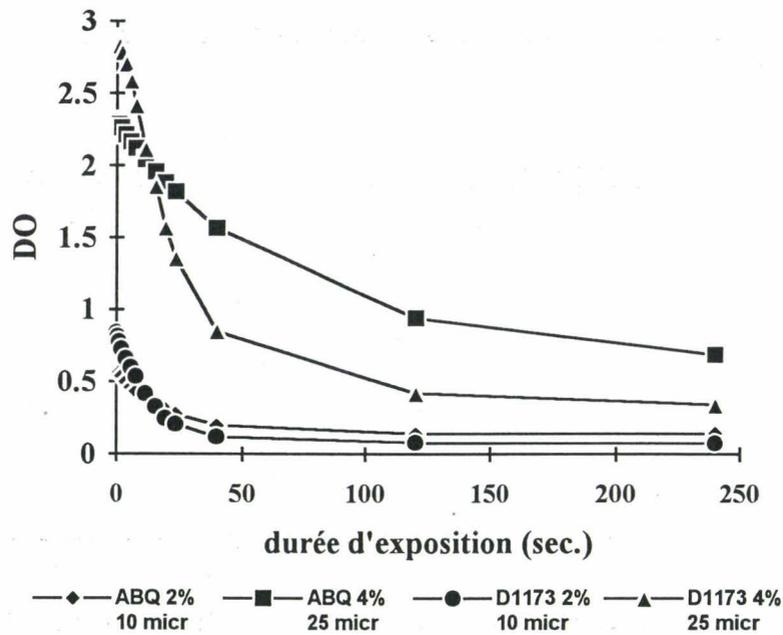


Figure 32. DO mesurées sur des films issus de latex MAM/ABu/DCPOEMA formulés avec ABQ ou Darocur 1173.

La mesure de DO pour le Darocur 1173 a été effectuée à 255 nm. Cependant, le spectre d'absorption de ce générateur de radicaux présente un très léger pic aux alentours de 280 nm. Cette absorption pourra être rendue responsable de la réticulation des couches profondes du revêtement (effet d'écran moindre dû à l'absorbance plus faible). Cependant, au vu des différences entre les absorptions à 255 nm et 280 nm, les cinétiques de disparition sont essentiellement liées à l'absorption à 255 nm.

Nous avons tracé les cinétiques de disparition des deux générateurs de radicaux. Pour cela, il a été nécessaire de distinguer deux cas.

Aux fortes DO ($DO > 1.5$), les cinétiques doivent être d'ordre 0 :

$$-\frac{dC}{dt} \text{ proportionnel à } I_a = I_0$$

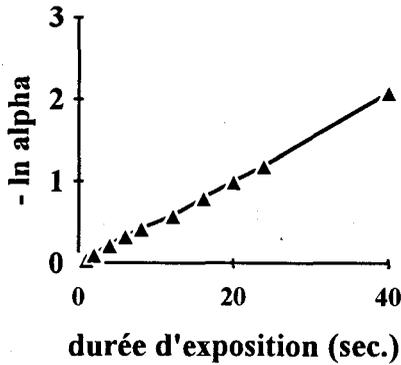
où C est la concentration en générateur de radicaux. Aux fortes absorbances, la DO doit donc diminuer linéairement en fonction du temps d'exposition aux UV.

Aux faibles DO ($DO < 0.5$), la cinétique devient d'ordre 1 :

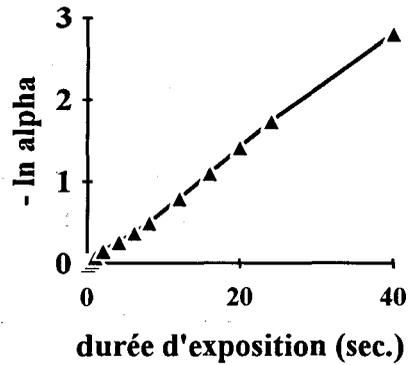
$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C$$

Sur les graphes suivants, on a supposé des cinétiques de disparition d'ordre 0 aux fortes DO et d'ordre 1 aux faibles DO. Les graphes sont les suivants (avec $\alpha = C/C_0$) :

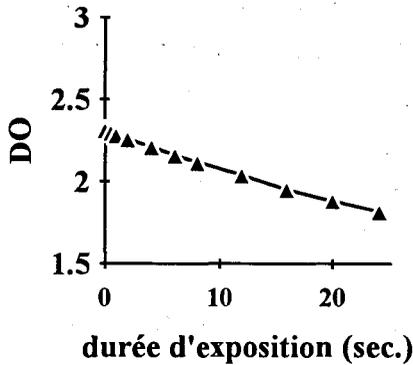
ABQ 2% 10 microns
Ordre 1



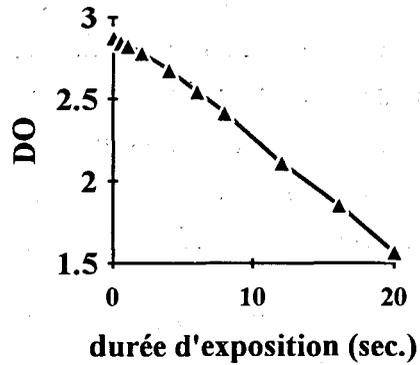
D1173 2% 10 microns
Ordre 1



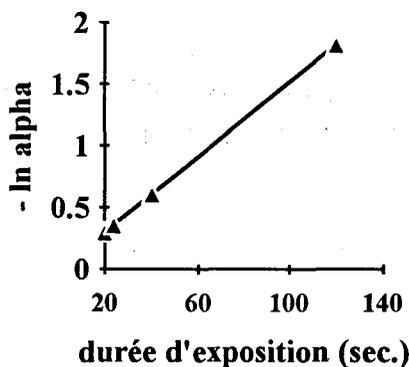
ABQ 4% 25 microns
Ordre 0



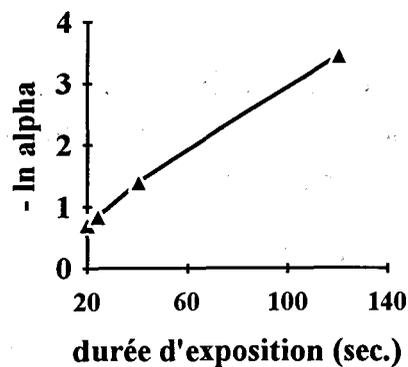
D1173 4% 25 microns
Ordre 0



ABQ 4% 25microns
Ordre 1



D1173 4% 25 microns
Ordre 1



Nos hypothèses sont donc confirmées : aux fortes DO, les cinétiques de disparitions des deux générateurs de radicaux testés sont d'ordre 0 (il faut cependant tenir compte du fait que le spectromètre UV ne donne pas des valeurs très fiables aux DO trop élevées). Aux faibles DO, ces cinétiques sont d'ordre 1.

Il semble donc qu'un effet d'écran important soit présent dans les films contenant des concentrations élevées en générateur de radicaux.

C'est pourquoi nous avons poursuivi l'examen de cette hypothèse.

On peut, pour commencer, revenir sur une des figures de la page 103. Nous avons testé le BTC avec un latex à base de DCPOEMA normal, et ceci sur deux épaisseurs (10 μm et 25 μm humide).

Lorsque l'on travaille à une concentration constante de 2 % en BTC, le passage de l'épaisseur de 10 μm à 25 μm humide conduit à une augmentation de l'effet d'écran sur les couches profondes et mène ainsi à une augmentation du temps de réticulation qui passe de 1.2 à 2.5 secondes.

Si, au lieu de doubler l'épaisseur, on augmente la concentration en BTC de 2 à 4 %, on a pour les couches profondes au contact du substrat un effet de filtre semblable à celui observé en doublant l'épaisseur. Le temps de réticulation passe en effet de 1.2 à 3 secondes.

Pour chacun des générateurs de radicaux testés, il semble donc qu'il y ait un pourcentage optimal conduisant à la réticulation rapide de tout l'échantillon. La réticulation des couches profondes nécessite une dose comparable à celle qui s'est répartie de façon assez uniforme dans l'échantillon possédant la concentration conduisant au temps minimal de réticulation.

Au-delà d'une certaine concentration, l'essentiel des photons absorbés pendant le temps nécessaire à la réticulation est utilisé pour provoquer la diminution progressive de la DO dans les couches supérieures. Cette diminution de la concentration en chromophores aux fortes absorptions doit suivre une cinétique d'ordre 0 compte tenu de l'absorption totale des photons incidents. Cela doit naturellement se traduire par une augmentation linéaire de la dose à recevoir en fonction de la concentration excédentaire en générateur de radicaux.

A défaut d'une preuve définitive, plusieurs indices tendent à appuyer l'interprétation du phénomène observé – la perte de photosensibilité aux fortes concentrations en générateur de radicaux – par un effet d'écran.

Nous avons voulu le vérifier numériquement. Pour cela, nous avons calculé les valeurs de $\Delta t / \Delta C$ à partir des points où les photosensibilités diminuent.

On obtient alors les valeurs approximatives suivantes :

gén. radic.	Darocur 1173	Irgacure 907	Esacure Emulsion	BTC	ABQ	QTX	EHGE- BBA
$\Delta t / \Delta C$	4	7	5	~ 3	-	28	2

Tableau 23. Rapport $\Delta t / \Delta C$ pour chaque générateur de radicaux lors de la perte de sensibilité aux fortes concentrations.

La valeur pour le BTC est une moyenne. En effet, il y a eu cinq essais réalisés avec ce générateur de radicaux (deux avec le latex contenant le DCPOEMA normal et trois avec des latex spéciaux).

La saturation optique intervient dans la zone de recouvrement entre le spectre d'émission de la lampe et le spectre d'absorption du film. Il faut coupler ces valeurs avec l'absorbance de chaque générateur de radicaux lorsqu'il est exposé au rayonnement UV. Le QTX, qui absorbe beaucoup plus fortement que les autres générateurs de radicaux, présente ainsi la perte de photosensibilité la plus élevée en fonction de la concentration excédentaire.

Il est intéressant de noter que l'effet d'écran n'apparaît pas lors des tests réalisés en milieux organiques homogènes. En effet, sur les figures correspondantes (voir figures 18 et 19 page 87 par exemple), on ne constate pas d'effet d'écran, et ceci même pour les forts pourcentages en générateur de radicaux. L'explication est simple. En effet, c'est l'épaisseur des films qui fait la différence. Les films de latex coalescés ont une épaisseur d'environ 13 μm . Les films organiques homogènes sont quant à eux beaucoup plus minces. Après évaporation du solvant qui a servi à leur étalement (éther diéthylique nécessaire car ces polymères se présentent à l'état caoutchoutique), le film résultant présente une épaisseur d'environ 2 μm . Cette très grande différence conduit à considérer que l'effet d'écran observé dans le cas des films issus de latex disparaît dans le cas des films organiques homogènes, uniquement parce que l'épaisseur de ces derniers est beaucoup plus faible. Comme l'effet d'écran est dû à la forte concentration en générateur de radicaux et, nous l'avons montré, à l'épaisseur du film, l'effet d'écran n'apparaît pas lors des travaux sur les films organiques homogènes.

Dans la littérature; il a été montré que, pour une source lumineuse

monochromatique, un système photosensible présente souvent un taux de réticulation optimal lorsque l'absorbance de la formulation ($Do = \epsilon c l$) est de l'ordre de 0,4 (54). Cette valeur permet un bon compromis entre lumière transmise à travers le film et l'énergie absorbée pour conduire à la formation de radicaux.

Nous avons voulu vérifier ce fait sur nos propres formulations photosensibles. Dans le tableau suivant sont répertoriés les générateurs de radicaux utilisés avec leur coefficient d'extinction molaire ϵ déterminé expérimentalement dans l'eau ($d = 1$) ou le méthanol ($d = 0.79$). Pour calculer l'absorbance du film formé, nous avons admis que, avant coalescence, le film de latex a une épaisseur de 25 μm . Les latex étant constitués de 50 % d'eau, l'épaisseur finale d'un film sera de l'ordre de 13 μm . Les concentrations en générateur de radicaux sont celles qui correspondent aux formulations donnant les temps de réticulation les plus courts. Comme le latex perd 50 % de son volume durant la phase de coalescence, cette concentration a été multipliée par un facteur 2.

Générateur de radicaux	ϵ_{max} ($\text{l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	C gén. rad. (g.l^{-1})	DO calculée
Darocur 1173	74.28 à 243 nm	3.16	0.2933
Irgacure 907	102.82 à 306 nm	1.58	0.2031
Esacure Emulsion	61.97 à 257 nm	2	0.1549
BTC	67.79 à 256 nm	25	2.1184
ABQ	54.11 à 255 nm	15	1.0146
QTX	113.09 à 271 nm	20	2.8272
EHGE-BBA	52.31 à 244 nm	6.32	0.4133

Tableau 24. DO calculées des films de latex formulés aux pourcentages optimaux en générateur de radicaux.

Notes sur les calculs effectués : Les valeurs de ϵ ont été déterminées sur les spectres UV réalisés dans l'eau (hydrosolubles) ou le méthanol (organosolubles). On pose $l = 25$ microns avant coalescence et $l = 12.5$ microns après coalescence. La concentration optimale en générateur de radicaux tient compte de la perte de volume (50 %) durant la phase de coalescence. DO calculée = $\epsilon c l$ (l en cm, c en g.l^{-1} , ϵ en $\text{l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

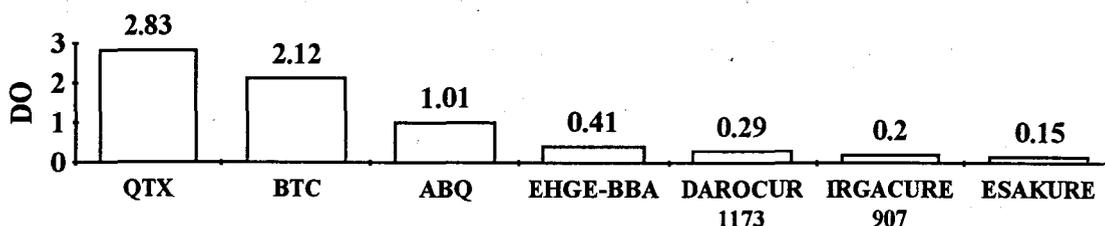


Figure 33. DO calculées des films de latex formulés aux pourcentages optimaux en générateur de radicaux.

On constate que les générateurs de radicaux hydrosolubles de type II conduisent aux meilleures absorptions. La préférence va au QTX et au BTC. Ceci conforte donc notre idée d'utiliser ces générateurs de radicaux dans les formulations photosensibles destinées à être utilisées dans des applications valorisées comme peintures façade photoréticulables sous rayonnement ultraviolet naturel ou artificiel.

4.5.4. Nécessité de la double-liaison du DCPOEMA.

Nous avons précédemment exposé la synthèse de trois latex spéciaux destinés à prouver l'utilité de la double-liaison réactive du DCPOEMA. Pour cela, nous avons mené des tests photochimiques sur ces trois latex en utilisant le générateur de radicaux de type II hydrosoluble BTC. Nous avons choisi cette molécule photosensible car elle mène aux résultats les plus intéressants sous rayonnement ultraviolet. Comme précédemment, nous n'avons pas ajouté d'amine tertiaire dans le milieu, ceci afin d'effectuer les tests exactement dans les mêmes conditions que dans le cas des latex contenant du DCPOEMA.

Les temps minimaux de réticulation sous lampe Hanovia sont rappelés ci-dessous.

Monomère "réactif"	t minimal (sec.)
DCPOEMA normal	1
DCPOEMA hydrogéné	6
ISOBORMA	11
Aucun	5

Tableau 25. Temps de réticulation avec divers types de latex. Générateur de radicaux = BTC. Epaisseur avant séchage = 25 microns.

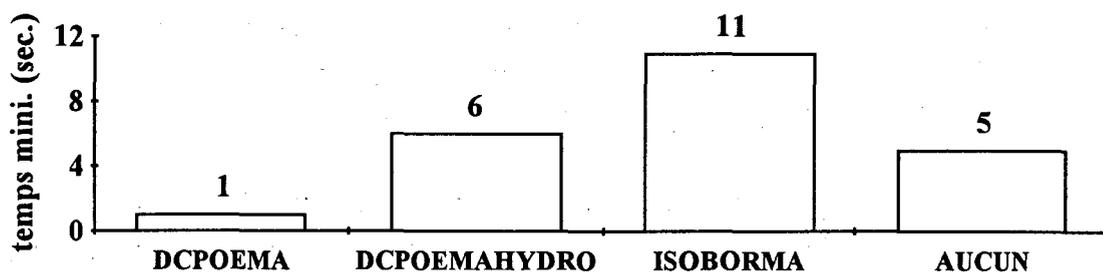


Figure 34. Temps de réticulation optimaux avec divers types de latex.
Générateur de radicaux = BTC

Au vu des résultats, il semble évident que ce sont les latex contenant du DCPOEMA normal qui donneront les meilleurs résultats. La nécessité de la double-liaison réactive du DCPOEMA est donc vérifiée.

Comme dans le cas de l'étude des films organiques homogènes à base de terpolymères contenant du DCPOEMA, la double-liaison réactive de ce monomère est nécessaire pour l'obtention d'une réaction de réticulation de bonne qualité. Ce phénomène sera d'autant plus sensible que les concentrations en générateur de radicaux seront faibles.

Les résultats obtenus pour le latex contenant le DCPOEMA hydrogéné et le latex "MAM/ABu seuls" peuvent paraître surprenants. En effet, les temps de réticulation, bien que très supérieurs à ceux obtenus pour le DCPOEMA normal, sont inférieurs à celui obtenu pour le latex contenant l'ISOBORMA. Il est utile de rappeler que les latex contiennent des tensio-actifs (NOS n et HV n) ainsi que du NMA qui peuvent jouer le rôle de donneur d'hydrogène vis-à-vis du générateur de radicaux hydrosoluble de type II utilisé (BTC). Le but du latex "MAM/ABu seuls" était de montrer que le DCPOEMA pouvait être considéré comme un donneur d'hydrogène. Ce rôle sera masqué par toutes les molécules riches en hydrogènes labiles qui cohabitent dans le latex. Cependant, les travaux réalisés sur les terpolymères organiques homogènes ont prouvé le rôle de donneur d'hydrogène du DCPOEMA. Cette fonction n'a pas pu être aussi bien mise en évidence dans le cas du milieu latex.

4.6. Conclusions sur les tests effectués sur les films issus de latex.

Les travaux réalisés sur les films issus de latex MAM/ABu/DCPOEMA ont permis de mettre en évidence la faisabilité d'une réaction de réticulation entre les particules de polymère.

Ce sont les générateurs de radicaux de type II hydrosolubles qui conduisent aux résultats les plus satisfaisants. Nous avons démontré qu'il est inutile d'ajouter une amine dans le milieu, car celui-ci est déjà riche en donneurs d'hydrogène (DCPOEMA, NMA, tensio-actifs).

Le rôle primordial de la double-liaison réactive du DCPOEMA a été mis en évidence. L'importance de ce groupement réactif est d'autant plus grande que le pourcentage en générateur de radicaux est faible (ce phénomène est accentué avec les générateurs de radicaux de type II).

Enfin, nous avons montré que la perte de photosensibilité observée aux fortes concentrations en générateur de radicaux était due à un effet d'écran engendré par les générateurs de radicaux eux-mêmes. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le générateur de radicaux considéré absorbe fortement.

5. CONCLUSIONS SUR LES ESSAIS PHOTOCHIMIQUES REALISES.

Au cours de nos travaux, nous avons évalué la potentialité de plusieurs systèmes photochimiques.

Dans un premier temps, nous avons travaillé en milieu organique homogène. Le premier système étudié comportait une fonction amine sur le polymère. En formulant ce polymère avec une amine et une cétone aromatique, nous avons observé des réactions de réticulation satisfaisantes.

Le second système étudié comportait une fonction insaturée pendante dans le terpolymère. Nous avons utilisé ce polymère selon deux méthodes de génération des radicaux. La première possibilité a été d'utiliser un générateur de radicaux de type I qui ne nécessite pas d'ajout de donneur d'hydrogène. Nous avons obtenu de bons résultats lors des tests de photoresists de type négatif. La seconde voie a été d'utiliser un générateur de radicaux de type II associé à un donneur d'hydrogène (amine tertiaire). Nous en avons tiré quelques conclusions. Un fort taux de DCPOEMA dans le polymère n'est pas nécessaire. Il sera donc bon par la suite de se limiter à des teneurs de l'ordre de 5 %. D'autre part, l'amine ne joue pas de rôle positif lors des réactions de réticulation. Il semble donc que le générateur de radicaux de type II utilisé trouve des donneurs d'hydrogène dans le milieu. L'hypothèse retenue est le monomère DCPOEMA lui-même qui possède

des hydrogènes labiles en position α de la fonction éther.

Nous avons dans un second temps transposé au milieu latex les conclusions que nous avons tirées des expériences précédentes. En accord avec la société Elf Atochem, notre choix s'est porté sur l'utilisation exclusive des latex MAM/ABu/DCPOEMA à faible teneur en monomère réactif (5 %).

Nous avons formulé ces latex avec des générateurs de radicaux de type I ou II, hydrosolubles ou organosolubles. Il est apparu que ce sont les générateurs de radicaux de type II hydrosolubles qui conduisent aux meilleurs résultats.

Le milieu latex étant riche en donneurs d'hydrogène (DCPOEMA, NMA, tensio-actifs), il a été inutile d'ajouter une amine libre dans le milieu. Ceci permet en outre de s'affranchir des problèmes de jaunissement souvent liés à l'utilisation d'amines dans les formulations photosensibles.

Nous avons donc montré la parfaite faisabilité des réactions de réticulation entre particules de polymère d'un film de latex coalescé. Cependant, nous avons mis en évidence un effet d'écran aux concentrations élevées en générateur de radicaux. Enfin, le rôle primordial de la double-liaison du DCPOEMA a été démontré par l'utilisation de latex spéciaux ne comportant pas de fonctions insaturées.

Dans le chapitre suivant, nous allons utiliser les latex synthétisés comme liants dans des peintures à base aqueuse. Nous évaluerons leur faculté à photoréticuler en surface sous l'action d'un rayonnement ultraviolet naturel (soleil) ou artificiel (QUV).

6. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3 "ESSAIS PHOTOCHIMIQUES".

- (1) TAZUKE S., "Photocrosslinking of polymers", Developments in polymer photochemistry - 3, ALLEN N. S. Ed., Applied Science Publishers, London, 53-83 (1982)
- (2) POULIQUEN L., Thèse de doctorat, USTL Lille (1991)
- (3) EL ACHARI A., Thèse de doctorat, USTL Lille (1991)
- (4) SCHUE F., SERRE B., MONTGINOUL C., GIRAL L., L'Actualité Chimique, 27-40, Novembre (1985)
- (5) WILLIAMS J. L. R., Pure and Appl. Chem., 49, 523 (1977)
- (6) REICHMANIS E., Polym. Mat. Sci. Eng., San Fransisco, A. C. S. Ed., 36-37, 66 (1992)
- (7) MURPHY E. J., SULLIVAN M. J., Radtech Boston 1992, 1, 68-76 (1992)
- (8) PAPE M., Pure and Appl. Chem., 41, 535 (1975)
- (9) REISER A., Photogr. Sci. Eng., 23 (3), 144 (1979)
- (10) TSUDA M., J. Polym. Sci. Part A-1, 2, 2907 (1964)
- (11) ODIAN G., "Chain transfer", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, WILEY & Sons Ed., New-York, vol. 3, 288-290 (1985)
- (12) STOCKMAYER W. H., J. Chem. Phys., 12, 125 (1944)
- (13) REISER A., J. Chim. Phys., 77, 6, 469-481 (1980)
- (14) REISER A., EGERTON P. L., Macromolecules, 12, 4, 670-673 (1979)
- (15) REISER A., Trans. Faraday Soc., 67, 2389 (1971)
- (16) GOUPY J., "La méthode des plans d'expériences", DUNOD Ed. (1988)

- (17) CHAPOUILLE, "Planification et analyse des expériences", MASSON Ed. (1973)
- (18) BOX G. E. P., "Statistics for experimenters", WILEY & Sons Ed. (1978)
- (19) MATHIEU D., "Méthodologie de la recherche expérimentale, Matrices d'expériences factorielles", Polycopié du L. P. R. A. I., Aix en Provence
- (20) FOUASSIER J. P., LOUGNOT D. J., Polym. Chem., 3, 79-95 (1983)
- (21) LOUGNOT D. J., Makromol. Chem., Makromol. Symp., 31, 41-62 (1990)
- (22) GATECHAIR L. R., "Weathering of UV cured coatings", UV curing : Science and technology, Vol. 2, PAPPAS P. S. Ed., Technology Marketing Corporation, Norwalk Connecticut USA, 283-324 (1985)
- (23) ALLEN N. S., ROBINSON P. J., CLANCY R., WHITE N. J., "Photo-oxidative stability and photoyellowing of Electron Beam and UV cured multifunctional amine terminated diacrylates", Radiation curing of polymeric materials, HOYLE C. E. and KINSTLE J. F. Ed., Washington, 346-360 (1990)
- (24) ALLEN N. S., LO C. K., SALIM M. S., Radtech Florence 1990, 253-268 (1990)
- (25) BAMFORD C. H., "Radical polymerization", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, WILEY & Sons Ed., New-York, vol. 13, 828-832 (1985)
- (26) MUROV S. L., CARMICHAEL I., HUG G L., "Diffusion-controlled rate constants", Handbook of photochemistry, DEKKER M. Ed, New-York, 207-208 (1993)
- (27) BOTTOM R. A., Polym. Photochem., 6, 59-70 (1985)
- (28) ALLEN N. S., HOWELLS E. M., LAM E., CATALINA F., GREEN P. S., Eur. Pol. J., 24/6, 591-593 (1988)

- (29) HUTCHISON J., LEDWITH A., *Polymer*, 14, 405-408 (1973)
- (30) LAM A. C., SCHECHTER R. S., *J. Colloid Interface Sci.*, 120/1, 56-63 (1987)
- (31) LAM A. C., SCHECHTER R. S., *J. Colloid Interface Sci.*, 120/1, 42-55 (1987)
- (32) LAM A. C., FALK N. A., SCHECHTER R. S., *J. Colloid Interface Sci.*, 120/1, 30-41 (1987)
- (33) LAM A. C., SCHECHTER R. S., *J. Colloid Interface Sci.*, 146/1, 206-214, (1987)
- (34) FOUASSIER J. P., RIVIERE D., *Polym. Chem.*, 3, 29-45 (1983)
- (35) EVANSON K. W., THORSTENSON T. A., URBAN M. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2297-2307 (1991)
- (36) THORSTENSON T. A., URBAN M. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1381-1386 (1993)
- (37) THORSTENSON T. A., URBAN M. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1387-1393 (1993)
- (38) THORSTENSON T. A., URBAN M. W., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, Fall Meeting Chicago, A. C. S. Ed., 192-193 (1993)
- (39) TUNG Y. S., FINA L. J., GAO T., ROSEN M. J., VALENTINI J. E., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 65, A. C. S. Ed., 308-310 (1991)
- (40) VANDERHOFF J. W., *Chemical Engineering Science*, 48/2, 203-217 (1993)
- (41) SLOMKOWSKI S., MIKSA B., 34th IUPAC International Symposium on Macromolecules, réf.G-SL10, Prague 13-18 July 1992
- (42) KAST H., *Makromol. Chem., Suppl.* 10/11, 447-461 (1985)

- (43) CHEN S. H. , LEE D., CHANG S. L., Polym. Mat. Sci. Eng., Washington 1992, A. C. S. Ed., 67, 432-433 (1992)
- (44) KIM K. D., SPERLING L. H., KLEIN A., Polym. Mat. Sci. Eng., Washington 1992, A. C. S. Ed., 67, 434-435 (1992)
- (45) YOO J. N., SPERLING L. H., KLEIN A., Macromolecules, 23, 3962-3967 (1990)
- (46) YOO J. N., SPERLING L. H., KLEIN A., Macromolecules, 24, 2868-2876 (1991)
- (47) MISAWA H., SASAKI K., KOSHIOKA M., KITAMURA N., MASUHARA H., Macromolecules, 26, 282-286 (1993)
- (48) MOON M., CROLL S. G., Polymer Preprints, 32/2, June 1991
- (49) NIU B. J., Polym. Mat. Sci. Eng., Fall Meeting Chicago, A. C. S. Ed., 196-197 (1993)
- (50) KUNKEL J. P., Polym. Mat. Sci. Eng., Fall Meeting Chicago, A. C. S. Ed., 194-195 (1993)
- (51) HANRAHAN M. J., Radtech Chicago, 1, 249-256 (1990)
- (52) GUTHRIE J., Polym. Bull., 15, 51-58 (1986)
- (53) GATECHAIR L., JEGANATHAN M. B., OTTERBURN M. S., WOODS J., Proceedings of A. C. S., Spring meeting (1989)
- (54) HANRAHAN M. J., Lectures at photochemistry and photopolymerization seminar held at the Center for Photochemical Sciences, at Bowling Green University, January 8-10 (1990)

CHAPITRE 4

APPLICATION

AUX PEINTURES

1. INTRODUCTION.

Dans ce dernier chapitre, les connaissances acquises au fil des travaux précédents sont adaptées à des formulations de type peintures façade photoréticulables en surface.

Au cours des travaux précédents, nous avons observé que l'utilisation d'un système photoréactif de type II donnait de bons résultats pour la réticulation sous UV d'un terpolymère MAM/ABu/MADAME formulé avec une cétone aromatique et un donneur d'hydrogène (amine). Ces travaux n'ont cependant pas été adaptés au milieu hétérogène latex, et cela pour deux raisons. La première est la rencontre de difficultés au cours de la synthèse des latex MAM/ABu/MADAME. D'autre part, en accord avec Elf Atochem, nous avons orienté nos travaux sur la possibilité d'utiliser le DCPOEMA dans les particules de polymère de latex. Enfin, cette orientation a été favorisée par les résultats des travaux menés sur les polymères organiques homogènes contenant ce monomère. Les réticulations de films organiques homogènes à base de polymères contenant du DCPOEMA et d'un générateur de radicaux ont conduit à de bons résultats, que ce soit avec des molécules photosensibles de type I ou II.

Au cours des tests de photoréactivité sur les latex MAM/ABu/DCPOEMA, nous avons vérifié la validité de la réaction de réticulation entre particules de polymère après coalescence du film de latex. Les générateurs de radicaux de type I et II ont mené à la réticulation du film. Cependant, une nette préférence a été mise en évidence pour les générateurs de radicaux de type II hydrosolubles. Le milieu étant riche en sites donneurs d'hydrogène, il a été inutile d'ajouter une amine dans le milieu.

Dans les paragraphes suivants sont exposés les tests réalisés sur des formulations de peintures contenant un latex MAM/ABu/DCPOEMA comme liant. Au vu des conclusions issues des chapitres précédents, nous avons exclusivement testé le système photoréactif de type II.

Une des conclusions principales des travaux précédents a été l'inutilité d'ajouter une amine dans le milieu photoréactif. Cependant, nous avons au départ mené des tests sur des formulations de peintures photoréticulables en surface en utilisant quand même une source de donneurs d'hydrogène supplémentaire sous la forme d'une amine libre. D'autre part, au début des investigations, nous avons utilisé des latex à forts taux en DCPOEMA alors que nous avons déjà remarqué qu'une faible concentration suffisait pour mener à de bons résultats.

Cette démarche apparemment peu cohérente s'explique par le fait que les travaux sur les formulations de peintures ont été faites parallèlement aux recherches sur les milieux organiques homogènes et les milieux latex. La dernière partie des travaux exploite cependant toutes les conclusions tirées des résultats précédents : faible taux de DCPOEMA dans les latex et absence d'amines tertiaires.

La suite de ce chapitre s'articule comme suit : dans un premier temps, nous allons exposer la méthode permettant de juger la réticulation superficielle d'un film de peinture. Il s'agit d'un test de résistance à la salissure. Dans un second temps, les techniques d'irradiation des films de peintures seront décrites, ainsi que les tests de vieillissement accélérés utilisés. Ensuite, nous porterons un regard sur les produits commerciaux existants sur le marché des latex photoréticulables. Nous en tirerons les conclusions adéquates. Enfin, nous décrirons nos tests effectués sur les peintures pour en tirer le maximum de conclusions.

2. TEST DE RESISTANCE A LA SALISSURE.

Au cours des essais de photoréactivité sur les films organiques homogènes et sur les films issus de latex, nous avons utilisé le principe du test de photoresist de type négatif. Ce test consistait à irradier des films de faibles épaisseurs (3 μm pour les films organiques homogènes et 14 μm pour les films issus de latex). Le développement s'effectuait en dissolvant les parties non-réticulées dans le solvant adéquat (éther diéthylique ou acétone).

Nous allons désormais travailler sur des films pigmentés et d'épaisseurs importantes (200 μm humide). Il semble donc totalement inconcevable de songer à dissoudre un film de peinture non-réticulé dans un solvant quel qu'il soit.

Il est évident, au vu des effets d'écran apportés par l'épaisseur des films et des pigments utilisés, que la réticulation des films sera essentiellement superficielle. Rappelons qu'il s'agit là d'un effet recherché. En effet, les latex qui servent de liant possèdent des T_g très basses (de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ à $-40\text{ }^\circ\text{C}$). Au cours du séchage des films de peintures, et après exposition à un rayonnement UV, les couches superficielles vont réticuler et donc durcir, alors que le coeur des films restera souple afin d'accommoder les éventuelles imperfections du support (micro fissures dans un mur, par exemple).

Afin de chiffrer la réticulation superficielle des films de peinture, il a donc été nécessaire d'utiliser un nouveau type de test. Nous avons choisi le test de résistance à la salissure.

2.1. Description du test de résistance à la salissure.

Le principe de ce test est simple. Après avoir appliqué un film de peinture sur un support, un séchage normalisé est effectué. Les plaques sont alors irradiées selon plusieurs procédés. Les revêtements sont ensuite salis artificiellement à l'aide d'une pâte pigmentée à base aqueuse (slurry) mais qui ne contient pas de liant. Après un temps de séchage fixé, les plaques sont nettoyées sous un courant d'eau claire. Le slurry s'enlève très facilement vu l'absence de liant. Les revêtements sont alors plus ou moins légèrement colorés. Vu le choix des pigments colorés composant le slurry, la teinte résiduelle est représentative d'une salissure naturelle. La différence des teintes avant et après application du slurry est mesurée à l'aide d'un spectrocolorimètre.

Afin d'avoir une base pour nos essais, nous nous sommes inspiré du test existant suivant communiqué par Rohm & Haas.

- 1) Les peintures sont appliquées sur acier galvanisé et séchées à température ambiante pendant une semaine.
- 2) Les panneaux sont ensuite exposés au QUV pendant 4 heures.
- 3) Après exposition, placer les panneaux en chambre humide pendant une heure et demie.
- 4) Sécher superficiellement les panneaux et appliquer ensuite à la brosse le slurry d'oxyde de fer brun préparé comme suit : dissoudre

2 gouttes d'OROTAN 731 dans 250 g d'eau et ajouter 125 grammes d'oxyde de fer. Agiter jusqu'à homogénéité.

5) Laisser sécher le slurry 3 heures à température ambiante.

6) Placer ensuite les panneaux à 60 °C pendant 1 heure. Les sortir et les laisser refroidir.

7) Laver chaque panneau sous le robinet tout en frottant légèrement et uniformément avec une gaze. S'assurer que tout l'oxyde de fer est enlevé.

8) Utiliser une nouvelle gaze pour chaque essai.

Cependant, le test que nous avons effectivement utilisé comporte plusieurs variantes :

1) Application des peintures (200 μm au barcoater lisse à l'aide d'un applicateur automatique) sur plaques d'acier inox préalablement dégraissées à la MEC (méthyl éthyl cétone). Afin de vérifier la reproductibilité des tests, 3 essais sont effectués sur chacune des formulations.

2) Séchage (jusqu'à une semaine) dans les conditions standards (23 °C, humidité relative H.R. de 50 % à 75 %).

3) Mesure au spectrocolorimètre des valeurs CIE L, a et b .

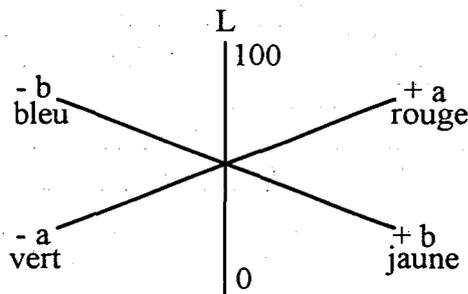


Figure 1. Codage d'une couleur suivant le système CIE Lab. L correspond à la luminance. Si $L=100$, la couleur est à sa luminance maximale.

Le spectrocolorimètre utilisé est de marque Hunterlab. L'illuminant utilisé est le D 65 (lumière du jour) à 10°. Le blanc standard porte la référence SN C5 240 avec les valeurs absolues suivantes : $L=92.99$, $a=-1.11$ et $b=-0.72$.

4) Traitement photochimique : soit lumière solaire naturelle sur portoir extérieur, soit QUV : cycles de 4 heures d'UV 313 nm suivies de 4 heures d'humidité.

- 5) Séchage à l'air ambiant pendant une heure.
- 6) Application à la brosse d'un slurry composé d'un mélange d'oxydes de fer noir, jaune et rouge.
- 7) Séchage à l'air ambiant (jusqu'à 3 heures)
- 8) Séchage à l'étuve à 60 °C durant 1 heure.
- 9) Lavage à l'eau des plaques en frottant avec un papier doux jusqu'à ce que le papier reste propre.
- 10) Mesures au spectrocolorimètre des valeurs CIE L, a et b avant et après application du slurry. Calculs de dL, da et db.

2.2. Composition du slurry.

Le slurry est une pâte pigmentée qui se différencie d'une peinture par l'absence de liant. Après séchage, le slurry s'enlève très facilement sous l'eau courante. Il permet d'obtenir de façon rapide une coloration des plaques qui est représentative d'une salissure obtenue dans des conditions naturelles.

Composition du slurry	masses
Eau	555.94
Dispersant SER AD FX 504	2.00
Fongicide PROXSAN TB 801	1.50
Mouillant SER AD FA 620 ou 115	2.00
Epaississant cellulosique NATROSOL 250 NBR ou HBR	4.50
Antimousse MOUSSEX 920 SE ou DEHYDRAN 1620	1.00
Oxyde de fer noir 318 ou 303 T	193.31
Oxyde de fer jaune 3920 ou 930	203.80
Oxyde de fer rouge 130 F ou 130 F	35.96
total :	1000.00

Tableau 1. Composition de la pâte pigmentée, ou slurry.

La préparation du slurry suit exactement le même mode opératoire que la préparation d'une peinture. Pour plus de précisions, voir le Chapitre 2 "Synthèse et caractérisation".

3. SOURCES D'IRRADIATION.

Après avoir effectué un séchage simple sur les films de peintures, les revêtements ont été soumis à deux sources d'irradiation distinctes : la lumière

solaire naturelle et les UV artificiels émis par un QUV (1).

3.1. Lumière solaire.

Certaines de nos plaques ont été soumises à un rayonnement solaire naturel. En effet, le CERDATO, Centre de Recherches et Développement d'ATOCHEM, possède un portoir extérieur incliné afin de profiter au maximum du rayonnement solaire.

Le spectre solaire est représenté ci-dessous.

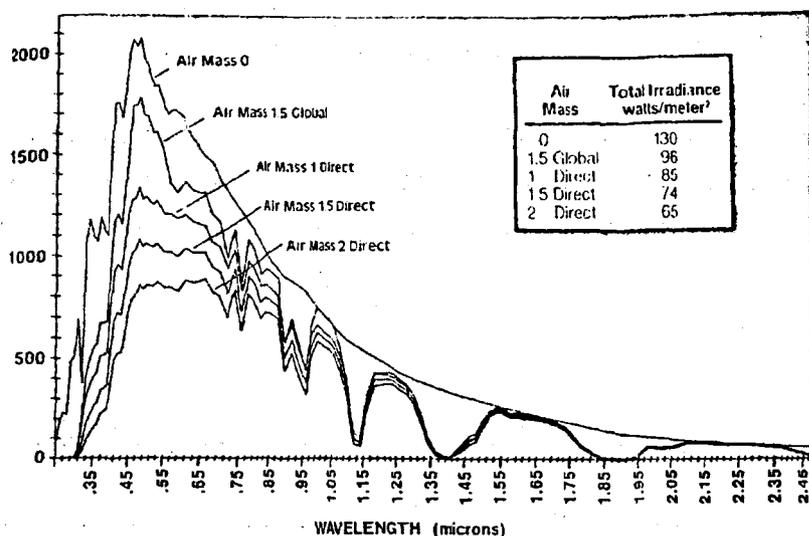


Figure 2. Spectre d'émission de la lumière solaire.

Air Mass 0 correspond au spectre d'émission solaire en l'absence d'absorption par l'atmosphère. Air Mass 1 est relatif à un rayonnement solaire après absorption par l'atmosphère (vapeur d'eau et dioxyde de carbone) avec le soleil au zénith. Air Mass 2 est relatif au soleil à une hauteur de 30° (60° par rapport au zénith).

Nous discuterons de la compatibilité des générateurs de radicaux utilisés avec le spectre d'émission solaire pour chacun des tests décrits dans les paragraphes suivants.

Il convient de préciser que certains des tests ont été menés en juillet 1992, et d'autres en octobre 1992. Cette précision est nécessaire car les intensités de la lumière solaire peuvent notablement varier entre ces deux périodes, ne serait-ce que pour la durée d'ensoleillement quotidien en été et en automne.

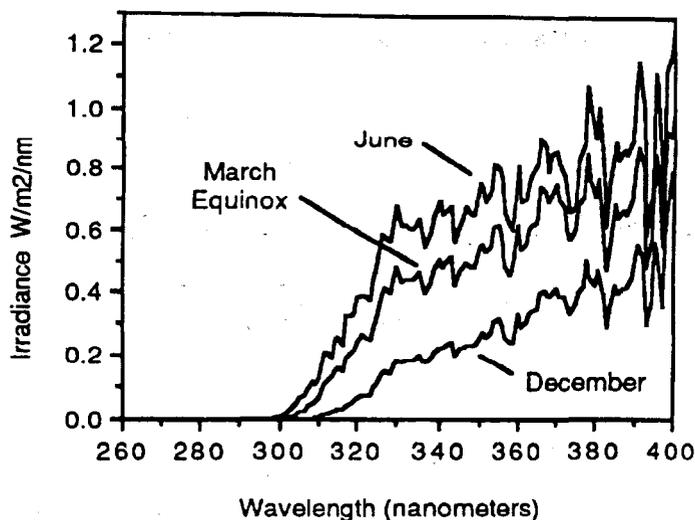


Figure 3. Variation du spectre solaire à différentes saisons (Cleveland, à midi)

Cependant, les latex que nous avons utilisés étant destinés à des applications comme peintures façade, nous avons systématiquement mené des tests en conditions naturelles. Les derniers essais décrits dans les paragraphes suivants ont été réalisés sur de longues périodes de temps d'exposition à l'extérieur (de trois jours à deux mois).

3.2. Rayonnement ultraviolet artificiel par QUV.

La lumière solaire permet d'étudier le comportement d'un revêtement dans des conditions naturelles. Cependant, nous avons vu que l'intensité du rayonnement UV solaire pouvait notablement varier d'une saison à l'autre. C'est pourquoi nous avons utilisé une source d'UV artificielle.

Le QUV est un appareil appelé également *testeur de dégradation accélérée* qui reproduit artificiellement les dégâts causés par la lumière solaire, la pluie et la rosée. En quelques jours ou semaines, il peut ainsi reproduire l'endommagement qui est engendré pendant des mois ou des années à l'extérieur, comme le changement de couleur, la perte de brillance ou l'apparition de craquelures sur les revêtements (2-3).

Le principe du QUV est d'alterner des périodes d'exposition aux UV et des périodes de condensation de l'humidité. Un cycle est en général constitué de quatre heures d'UV et de quatre heures de condensation.

3.2.1. Humidité.

Le QUV permet de simuler les effets de la pluie et de la rosée grâce à un

processus de condensation. Un réservoir d'eau situé au bas de l'appareil est chauffé et produit ainsi de la vapeur d'eau. Les plaques qui sont disposées sur les faces latérales de l'appareil sont plus froides que la vapeur d'eau qui les atteint. Cette différence de température permet une condensation continue de l'eau à la surface des revêtements.

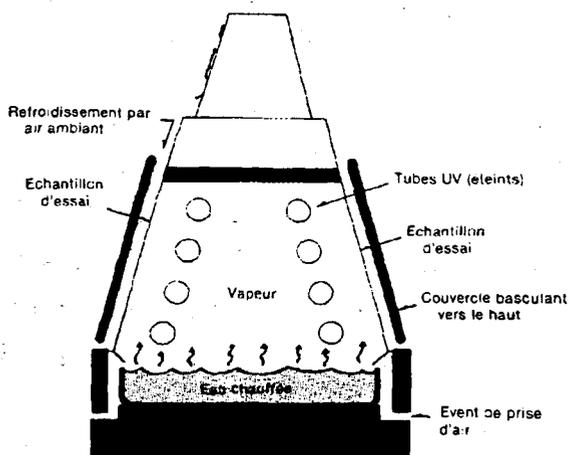


Figure 4. Coupe transversale du QUV.

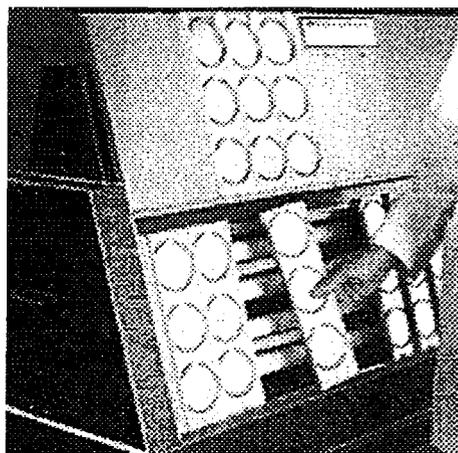


Figure 5. Vue extérieure du QUV.

3.2.2. Eclairage utilisé.

Bien qu'elles ne constituent que 5 % de la lumière solaire, ce sont les plus petites longueurs d'onde, les ultraviolets, qui sont rendues responsables de l'endommagement photochimique des matériaux. Afin de simuler les dégâts causés par la lumière solaire, il n'est donc pas nécessaire de reproduire tout le spectre de la lumière naturelle, mais uniquement le domaine des ultraviolets. Lors des tests que nous avons mené à l'aide du QUV, c'est le domaine UV-B qui a été imposé aux films de peinture. Cette région comprend les plus petites longueurs d'onde de la lumière solaire. L'émission des lampes UV-B utilisées présente un maximum à 315 nm. La plus grande partie de leur énergie est dans la région UV-B tout en débordant légèrement sur la région UV-A.

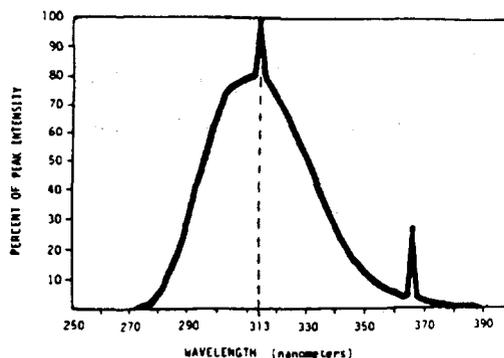


Figure 6. Spectre d'émission des lampes utilisées (FS-40).

Le QUV permettra donc de simuler l'action du rayonnement UV sur la surface de nos films de peinture, et ceci avec une meilleure reproductibilité que les tests réalisés à l'extérieur.

4. REGARD SUR LES LATEX COMMERCIAUX.

Notre but est de formuler un latex afin de le rendre photoréticulable. Nous avons vu que la méthode que nous allons utiliser est un mécanisme de réticulation utilisant un générateur de radicaux de type II. La formulation du latex photoréticulable sera donc un mélange de latex MAM/ABu/DCPOEMA à faible taux en DCPOEMA (entre 1 et 5 %) et d'un générateur de radicaux hydrosoluble tel que BTC, ABQ, BPQ ou QTX. Nous n'ajouterons pas d'amine dans le milieu.

D'autre part, il existe sur le marché des latex une catégorie de produits photoréticulables. Ces dispersions sont destinées à servir de liant dans des peintures façade photoréticulables sous UV (4-5).

Nous avons testé six latex commerciaux destinés au même type d'application que les latex que nous avons synthétisés. Il s'agit dans tous les cas de *dispersions acryliques à réticulation de surface en présence de lumière naturelle*, selon la dénomination en vigueur. Ces latex, qui sont destinés à la formulation de revêtements flexibles de protection et de décoration des matériaux, possèdent des températures de transition vitreuse basses (jusqu'à - 45 °C pour une des émulsions). Ces latex sont déjà formulés en vue de l'utilisation dans des peintures qui, après étalement, perdront leur collant de surface sous l'action d'un rayonnement ultraviolet. Il est à noter que ces six produits étaient les seuls proposés par les grandes sociétés en décembre 1992. Elles forment donc un panel représentatif des produits les plus performants sur le marché à cette époque.

Afin de faciliter les comparaisons et de ne pas s'embarrasser de références compliquées, nous avons codé chaque émulsion commerciale sous un nom simple.

Nouvelles références
C1
C2
C3
C4
C5
C6

Tableau 2. Latex commerciaux.

4.1. Analyse des émulsions commerciales.

Nous avons voulu effectuer quelques tests sommaires sur les émulsions commerciales. Dans un premier temps, nous avons déterminé leur extrait sec. Une analyse par spectroscopie ultraviolette a ensuite permis de tracer leur spectre d'absorption. Enfin, des tests de photoresists ont permis d'effectuer un classement entre latex commerciaux et nos propres latex formulés.

4.1.1. Extraits secs.

Dans les essais peintures qui seront décrits dans les pages suivantes, nous avons mené un test comparatif entre latex commerciaux et nos propres formulations photosensibles à base de latex MAM/ABu/DCPOEMA.

Nous avons utilisé les mêmes formulations de peintures. Cependant, les extraits secs des émulsions commerciales et des nôtres sont différents. Or, la teneur en eau est importante pour la viscosité finale d'une peinture. Pour cette raison, nous avons mené des tests de détermination de l'extrait sec de chaque latex. Ainsi pourrons-nous ajuster à la même valeur l'extrait sec des peintures finales.

La détermination des extraits secs a été effectuée par deux pesées avant et après passage dans une étuve suffisamment chaude (105°C) pour provoquer l'évaporation de toute l'eau de chaque émulsion. Il est à noter que tous les latex que nous avons synthétisés, dénommés *LATEXATO*, ont le même extrait sec, car nous avons suivi le même mode opératoire lors des synthèses.

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant.

Référence	Extrait sec (% mass.)
LATEX ATO	50.9
C1	63.6
C2	46.4
C3	60.0
C4	55.3
C5	48.1
C6	49.5

Tableau 3. Extraits secs des latex ATO et des produits commerciaux.

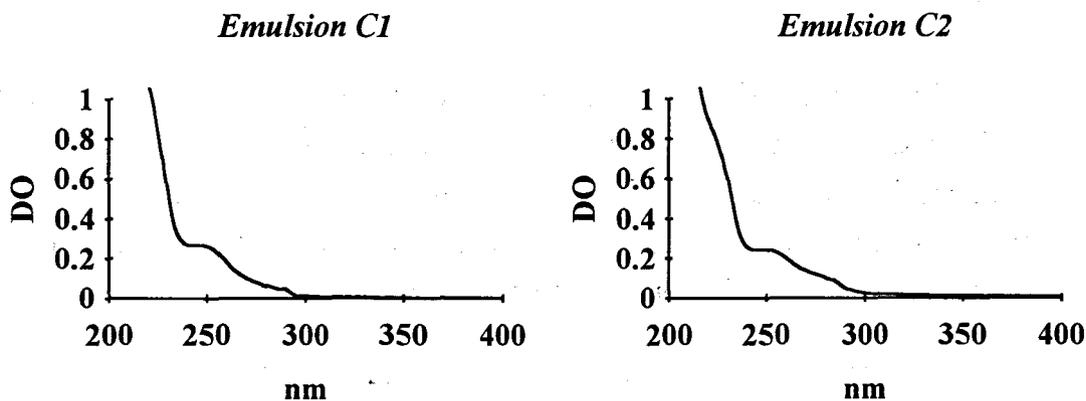
Connaissant ces valeurs, les extraits secs des peintures finales seront identiques.

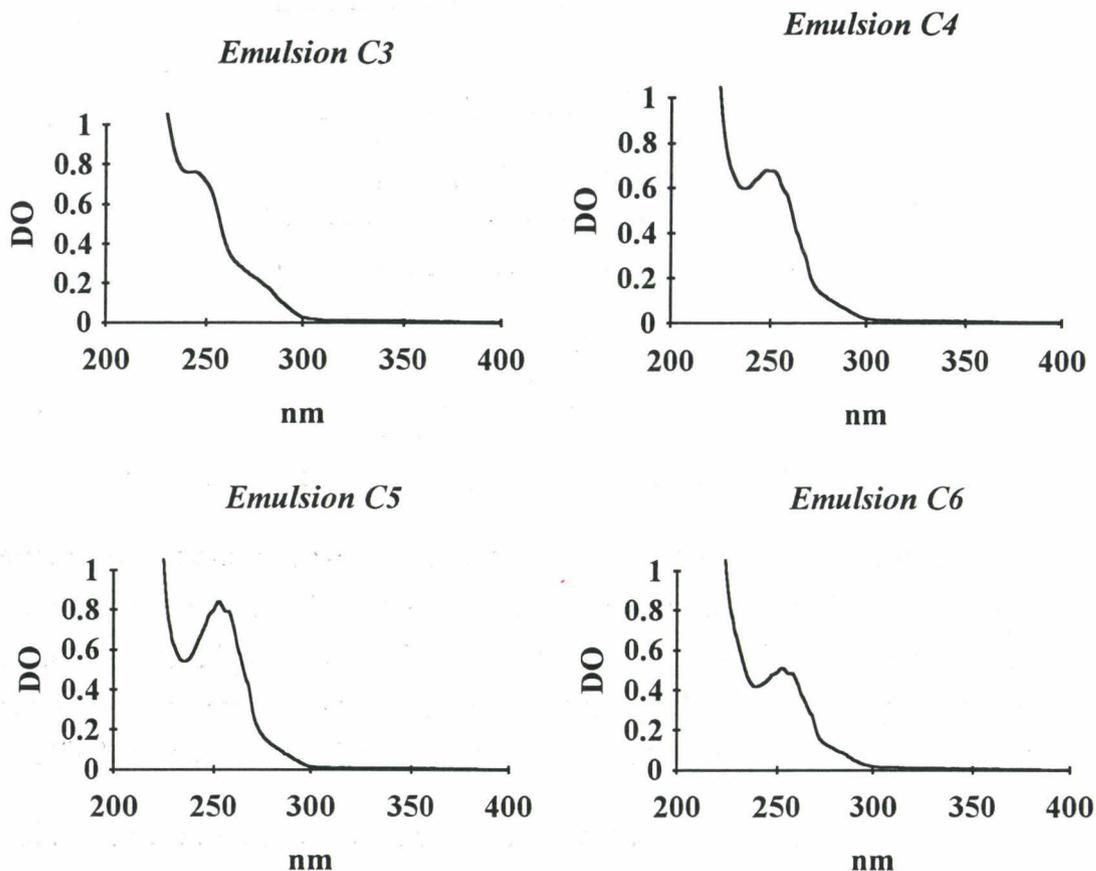
4.1.2. Spectres d'absorption.

Nous avons voulu vérifier la présence de composés photosensibles dans les émulsions commerciales. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie ultraviolette pour tracer les spectres d'absorption de ces émulsions.

Notre démarche a été la suivante : chaque émulsion a été étalée sur plaque de quartz sur une épaisseur de 25 μm humide. Après coalescence du latex, nous avons tracé les spectres d'absorption des films obtenus.

Les spectres UV obtenus sont les suivants.





4.1.2.1. Analyse des spectres UV.

On considère que le domaine des ultraviolets commence à des longueurs d'onde inférieures à 400 nm. Aucune des émulsions concurrentes ne semble absorber dans la zone 300-400 nm. Par contre, tous ces produits absorbent entre 240 et 260 nm.

Les composés carbonylés aromatiques (comme la benzophénone) absorbent dans cette zone. Cependant, des dérivés d'éthers de benzoïne, ainsi que d'autres composés subissant une coupure homolytique par voie photochimique (type I), absorbent également dans cette région.

D'autre part, nous pouvons noter des épaulements sur certains spectres, ce qui pourrait laisser supposer un mélange de plusieurs générateurs de radicaux différents dans les émulsions commerciales.

Il est à noter que des générateurs de radicaux présentent un spectre UV faisant apparaître deux pics d'absorption. Citons le cas de la benzophénone :

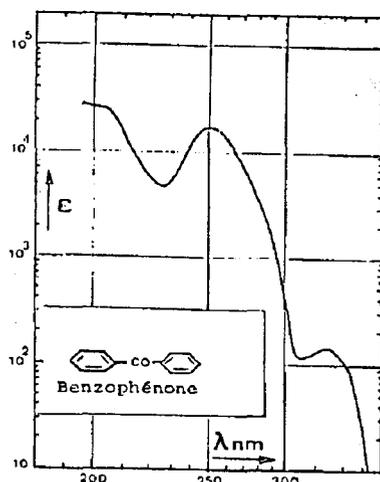


Figure 7. Spectre d'absorption UV de la benzophénone

Nous notons la présence de deux zones d'absorption : la première vers 254 nm (ϵ de l'ordre de 10^4) et la seconde entre 300 et 400 nm (ϵ de l'ordre de 10^2 correspondant à la transition $n\pi^*$). L'échelle du graphe étant logarithmique, le second pic apparaît clairement. Cependant, nos mesures n'ont pas permis de distinguer ce pic en raison du coefficient d'extinction molaire trop faible.

La benzophénone présente donc une bande d'absorption majoritaire à 254 nm. Cependant, et cela peut être le cas d'autres générateurs de radicaux, elle présente une seconde zone d'absorption plus faible qui est décalée vers les longueurs d'onde plus élevées, donc plus proches du rayonnement visible.

L'extraction de la phase aqueuse (sérum) des latex commerciaux aurait été astucieuse pour déterminer l'hydrophilie des générateurs de radicaux utilisés. Cependant, par manque de temps et de matériel (centrifugeuse ultra-rapide sous vide) nous n'avons pas pu mener à bien cette étude.

4.1.2.2. Détermination de la concentration approximative en composés photosensibles dans les produits commerciaux.

Aucune information sur les générateurs de radicaux utilisés ne figure dans les fiches techniques des émulsions commerciales. Supposons qu'il s'agisse d'un dérivé hydrosoluble de la benzophénone possédant un coefficient d'extinction molaire moyen $\epsilon_{\text{maxi moyen}} = 78 \text{ l.g}^{-1}\text{.cm}^{-1}$. Nous allons calculer son taux approximatif dans l'émulsion.

Si on considère un latex d'extrait sec moyen de 50 %, l'épaisseur finale du film est d'environ 13 μm (l'épaisseur du film humide est de 25 μm). Considérons

pour les pics d'absorption une DO de 0.75 .

$$D.O. = \varepsilon C l \text{ avec } D.O. = 0.75, \varepsilon = 78 \text{ l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\text{et } l = 13 \mu\text{m} = 13.10^{-4} \text{ cm.}$$

→ $C = 7.4 \text{ g.l}^{-1}$ ou environ 1 % massiques sur le film coalescé, en tenant compte de la densité du méthanol.

On peut alors considérer que les émulsions commerciales contiennent environ 0.5 % massique sur latex humide de composés photosensibles.

4.1.3. Tests de photoréactivité sur les émulsions commerciales.

Nous avons mesuré la photoréactivité des produits commerciaux actuels afin de les comparer à nos propres latex photosensibles. Les tests réalisés sont basés sur la méthode du test de photoresist de type négatif. Le mode opératoire a été le même que celui utilisé dans le cas de nos latex (voir Chapitre 3 "Essais photochimiques"). Les émulsions commerciales ont été étalées sur 25 μm humide. Les films formés après coalescence durant deux heures ont été irradiés sous la lampe Hanovia 900 W. Le développement a été effectué dans l'acétone à température ambiante. Les résultats sont les suivants.

Référence	temps (sec.)
C1	0.75
C2	40
C3	-
C4	12
C5	15
C6	12

Tableau 4. Temps de réticulation des films issus de latex commerciaux. Irradiation sous lampe Hanovia 900 W 40A. Développement dans l'acétone à T ambiante.

Le développement du film issu de l'émulsion C3 n'a pas pu être réalisé correctement pour des raisons d'adhérence au film de polyester servant de support.

Lors des essais photochimiques sur nos latex formulés, nous avons déterminé que le temps de réticulation d'un film de latex était court dans le cas de l'utilisation de générateurs de radicaux de type II hydrosolubles. Dans le cas du BTC, un pourcentage massique de 1 % sur le latex humide (DCPOEMA 5 %) conduisait à un temps de réticulation de 1 seconde.

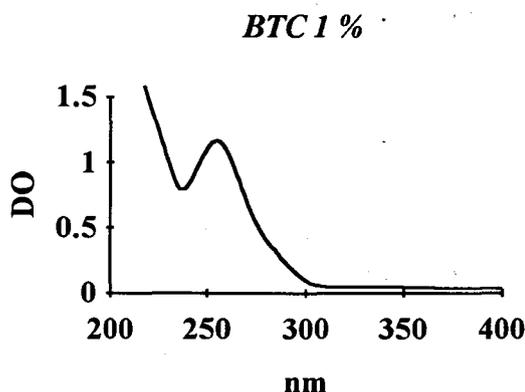


Figure 8. Spectre UV d'un latex MAM/ABu/DCPOEMA 5% formulé avec 1% de BTC. Epaisseur du film avant séchage = 25 microns.

Nos formulations sont donc en réelle compétition avec les produits commerciaux. Il semble que seule l'émulsion C1 dépasse les qualités de nos produits. Les autres latex présents sur le marché présentent des performances en-deçà des meilleures valeurs obtenues au cours de nos travaux.

4.2. Utilisation des émulsions commerciales dans des formulations de type peintures.

Afin de pouvoir comparer les performances de nos latex dans des applications de type peinture, nous avons utilisé les latex commerciaux dans des formulations analogues.

Nous avons utilisé la formule de peinture de type 2 (voir Chapitre 2 "Synthèse et caractérisation"). Les peintures finales ont été étalées sur plaques d'acier inox. La moitié des plaques a subi un séchage simple pendant 120 heures (23 °C et 52 % d'humidité relative). Les plaques restantes ont été exposées sur le portoir extérieur du CERDATO durant 5 jours.

Nous avons mesuré les luminances L des revêtements avant et après application du slurry. Nous en avons déduit les pertes de luminances dL résultant de la salissure artificielle. Les données figurent dans le tableau suivant.

Référence	L avant slurry	L après slurry	dL après salissure
C1 Soleil	92.62	92.94	0.32
C1 Séchage	93.11	90.79	-2.32
C2 Soleil	93.43	92.83	-0.59
C2 Séchage	93.36	92.82	-0.53
C3 Soleil	93.05	92.73	-0.32
C3 Séchage	93.22	82.07	-11.15
C4 Soleil	93.87	92.71	-1.15
C4 Séchage	93.88	91.84	-2.05
C5 Soleil	93.68	92.70	-0.98
C5 Séchage	93.63	91.08	-2.55
C6 Soleil	93.91	92.78	-1.13
C6 Séchage	94.03	76.09	-17.94

Tableau 5. Mesure des luminances avant et après salissure pour les peintures à base de latex commerciaux. Note : Soleil : portoir extérieur pendant 115 heures. Séchage : 23°C et 52% H.R. pendant 120 heures.

Il est intéressant de noter que les valeurs de L (après slurry) et de dL sont plus élevées dans le cas de l'exposition au soleil que dans le cas du séchage simple. Ceci prouve qu'une réticulation de surface se produit sur les revêtements formulés à base d'émulsions commerciales, entraînant ainsi une résistance à l'encrassement plus élevée.

On peut effectuer un classement sur la qualité des revêtements en prenant d'abord en compte les performances de chaque produit après exposition au rayonnement solaire (on attribue des notes de 1 à 6, 1 étant la meilleure note).

Référence	Soleil	Séchage	Total	Classement
C1	1	2	3	premier
C2	3	1	4	second
C3	1	5	6	troisième
C4	4	2	6	quatrième
C5	4	2	6	quatrième
C6	4	5	9	quatrième

Tableau 6: Classement de la qualité des émulsions commerciales dans des applications comme peintures façade photoréticulables en surface.

Les émulsions C1 et C2 sont les meilleures pour ce test. L'émulsion C3 se comporte très bien au soleil mais pas au séchage simple. L'émulsion C6 prend la dernière place dans les deux cas.

Pour aider à une comparaison ultérieure avec les formulations à base de

latex ATO, les valeurs suivantes sont à retenir.

Moyenne L des émulsions commerciales après soleil	92.78
Meilleur résultat : C1 au soleil	92.94

Tableau 7. Meilleur latex commercial. Les valeurs de L sont les valeurs après slurry.

Dans les paragraphes suivants, nous allons exposer les différents tests que nous avons réalisés avec les latex à base de DCPOEMA que nous avons synthétisés.

5. APPLICATION DES LATEX SYNTHÉTISÉS DANS DES FORMULATIONS PEINTURES.

Dans cette partie sont décrits tous les tests effectués sur des formulations de type peintures utilisant les latex que nous avons précédemment synthétisés et testés en milieux non-pigmentés.

Il est très important de préciser que ces travaux ont été menés parallèlement à l'étude en milieu latex. C'est pourquoi certaines conclusions tirées des études précédentes ne sont pas, dans un premier temps, adaptées aux formulations de type peintures. A titre d'exemple, nous avons travaillé avec des latex contenant de forts taux en DCPOEMA, couplés à l'utilisation d'amines. Or, nous avons vu qu'un faible taux en DCPOEMA suffisait et que l'amine n'était pas nécessaire.

Cependant, nous exposerons ces travaux car nous verrons que les conclusions finales rejoignent celles des essais réalisés sur films issus de latex.

Au cours de ces travaux, nous avons exclusivement utilisé des générateurs de radicaux hydrosolubles de type II car ce sont ceux qui ont conduit aux meilleures performances au cours des tests réalisés en milieux latex.

Ces générateurs de radicaux (BTC, ABQ, BPQ et QTX) se présentent sous la forme de poudres qu'il suffit de dissoudre dans le minimum d'eau distillée pour les incorporer dans les peintures (6-8).

En effet, nous avons adopté la démarche suivante :

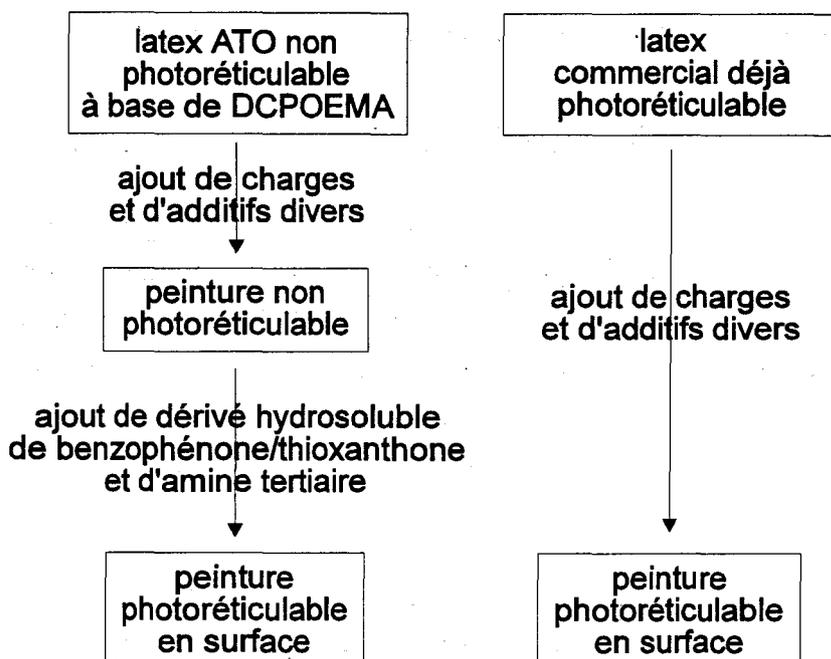


Figure 9. Deux méthodes pour obtenir une peinture photorecurable en surface.

Pour des raisons de commodité, nous avons formulé des peintures à base de latex non-photosensibles, puis nous y avons ajouté un générateur de radicaux. Cette méthode est beaucoup plus rapide que celle consistant à formuler un latex afin de le rendre photorecurable, puis de s'en servir comme liant de peinture. Nous sommes de ce fait certains que toutes les peintures sont de même composition et possèdent les mêmes propriétés physiques (viscosité constante par exemple).

La suite de notre étude sera divisée en trois parties relatives à des stages effectués au CERDATO. La démarche choisie suit de très près celle des études en milieu organique homogène et en milieu hétérogène latex.

La première partie a été réalisée en juillet 1992. Nous avons utilisé un latex à forte concentration en DCPOEMA et une amine dans les formulations de peintures.

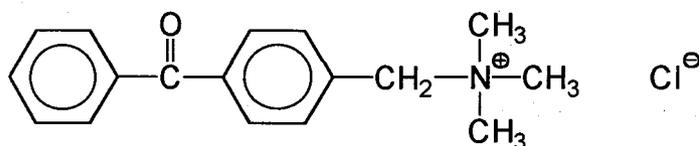
La deuxième partie concerne l'utilisation de deux générateurs de radicaux différents de celui utilisé dans la première partie des tests. Les latex utilisés contenaient des taux de DCPOEMA beaucoup plus faibles. Nous avons également ajouté une amine dans le milieu.

La troisième et dernière partie des tests est la plus intéressante. Elle concerne l'utilisation d'un quatrième générateur de radicaux conjointement à des latex à faibles taux en DCPOEMA. L'absence d'amine marque également une différence avec les travaux précédents. Enfin, ces tests ont été mené à grande

échelle, avec des durées d'exposition à la lumière solaire allant jusqu'à deux mois.

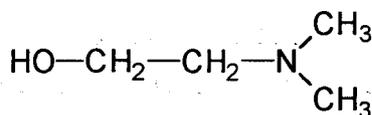
5.1. Première partie : DCPOEMA en excès, BTC et amine.

Dans cette partie, nous avons préparé des peintures suivant le mode opératoire "Peinture de type 1" (voir Chapitre 2 "Synthèse et caractérisation"). Le liant est un latex contenant 20 % de DCPOEMA sur la phase organique. Au moment de ces essais, nous n'avons pas encore mis en évidence l'inutilité d'un excès en DCPOEMA. Nous avons utilisé le générateur de radicaux hydrosoluble de type II BTC car c'est le dérivé hydrosoluble commercial de la benzophénone le plus simple.



BTC

Enfin, nous avons ajouté une source d'amine dans le milieu car nous avons suivi les conseils du fournisseur des générateurs de radicaux hydrosolubles de type II, la société IBIS, qui préconise l'emploi d'amine conjointement à ces composés photosensibles. Nous avons choisi la diméthyl éthanol amine, ou DMEA.



DMEA, diméthyl éthanol amine.

Les formulations testées sont les suivantes :

- 1) Peinture de type 2 à base de latex ATO avec 20 % de DCPOEMA sur la phase organique.
- 2) BTC, générateur de radicaux hydrosoluble dissous dans le minimum d'eau distillée : 0,5, 1 ou 2 % massiques (de BTC "sec") sur la peinture finale.
- 3) DMEA : 1, 2 ou 3 % massiques sur la peinture finale.

5.1.1. Essais réalisés.

Les formulations, étalées sur plaques d'acier inox, ont alors été soumises à trois types de traitements différents.

Soleil : portoir extérieur (incliné à 45°) du CERDATO. Période du vendredi 24/07/92 13h00 au mercredi 29/07/92 10h00 (+/- 5 jours).

Séchage simple : séchage à 23°C et humidité ambiante (+/- 75% HR). Période du jeudi 23/07/92 14h00 au mercredi 29/07/92 11h00 (+/- 6 jours).

QUV + humidité : séchage simple du jeudi 23/07/92 16h00 au mardi 28/07/92 8h00 (+/- 5 jours), puis QUV : 4 heures d'UV suivies de 4 heures d'humidité. Puis séchage à l'air ambiant durant une nuit.

Slurry : Application du slurry. Séchage 2 heures à 33°C (température ambiante du mercredi 29/07/92 après-midi) puis 1 heure à 60°C. Laisse ainsi durant une nuit (15 heures) à température ambiante. Puis lavage des plaques sous l'eau : majorité du slurry enlevé avec un pinceau, puis avec un papier doux (jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de traces sur le papier). Mesure de dL (6 à 8 mesures par plaques).

Toutes les mesures effectuées sont récapitulées dans le tableau suivant. Les mesures de dL répertoriées dans ce tableau représentent les différences entre la luminance de chaque plaque après salissure et la luminance du blanc de référence (réf. n° SN C5 240). Ce dernier étant un blanc "pur", les valeurs de dL sont donc toutes négatives (la luminance du blanc de référence est toujours supérieure à celle du revêtement après salissure).

% BTC	% DMEA	type de traitement	dL après slurry
0	0	soleil	-3.92
		QUV+humidité	-3.08
		séchage simple	-3.19
0.5	1	soleil	-1.10
		QUV+humidité	-2.26
		séchage simple	-2.62
	2	soleil	-1.53
		QUV+humidité	-2.25
		séchage simple	-3.38
	3	soleil	-1.63
		QUV+humidité	-2.82
		séchage simple	-2.53
	4	soleil	-1.77
		QUV+humidité	-2.65
		séchage simple	-2.35
1	1	soleil	-2.62
		QUV+humidité	-2.94
		séchage simple	-2.98
	2	soleil	-5.51
		QUV+humidité	-5.26
		séchage simple	-3.99
	3	soleil	-3.19
		QUV+humidité	-3.46
		séchage simple	-2.54
	4	soleil	-3.63
		QUV+humidité	-3.68
		séchage simple	-4.02
2	1	soleil	-3.38
		QUV+humidité	-4.17
		séchage simple	-2.63
	1	soleil	-3.31
		QUV+humidité	-4.32
		séchage simple	-2.95
	3	soleil	-3.79
		QUV+humidité	-4.86
		séchage simple	-3.77
	4	soleil	-4.59
		QUV+humidité	-5.30
		séchage simple	-3.83

Tableau 8. Valeurs de dL avant et après salissure artificielle.

Nous avons voulu vérifier que l'exposition à un rayonnement ultraviolet permettait effectivement d'augmenter la résistance à la salissure d'une formulation. Nous avons vu que le QUV émet surtout aux alentours de 313 nm. Le générateur de radicaux utilisé, le BTC, a son maximum d'absorption vers 254 nm. Cette incompatibilité nous a conduit à comparer les valeurs de dL après

exposition au soleil, puis à affiner l'analyse avec les valeurs obtenues après exposition au QUV et enfin après séchage simple. L'exposition au soleil a donc été choisie comme facteur prioritaire car elle est représentative du type de traitement UV destiné à une peinture façade.

5.1.2. Analyse des résultats.

Il est à noter que plus les valeurs de dL sont faibles, c'est-à-dire proches de zéro, plus la formulation correspondante présente une aptitude élevée à la résistance à la salissure.

Nous avons comparé les valeurs de dL après exposition au soleil, après exposition au QUV et après séchage simple. Dans chacun des cas un classement de 1 à 4 a été effectué (1 étant le meilleur). Les résultats sont les suivants :

formulation	soleil	QUV	séchage	total	classement
0.5% BTC et 1% DMEA	1	1	2	4	premier
0.5% BTC et 2% DMEA	2	1	4	7	second
0.5% BTC et 3% DMEA	3	3	2	8	troisième

Tableau 9. Présentation des meilleurs résultats.

Les résultats les meilleurs sont donnés par les formulations à faible taux de BTC. En effet, les quatre meilleurs produits comportent le latex DCPOEMA 20 %, 0.5 % massique de BTC et 1 % à 3 % massiques de DMEA.

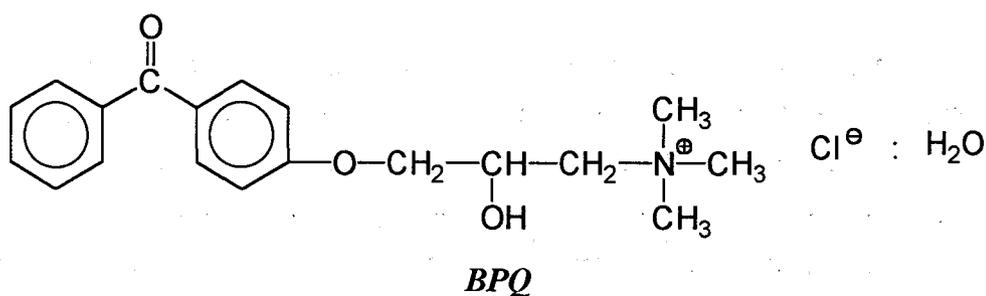
Il semble donc que la variation de DMEA influe peu sur la résistance à la salissure. Nous avons vu, lors de nos précédents travaux, que le pourcentage élevé de DCPOEMA dans le latex utilisé (20 % massiques sur la partie organique) masque l'effet de l'amine. En effet, l'amine tertiaire joue le rôle de donneur d'hydrogène, et le DCPOEMA peut lui aussi fournir des hydrogènes labiles. D'autre part, d'autres composants de la formulation sont également bons donneurs d'hydrogène (comme le NMA qui entre dans la composition des latex étudiés) (9).

Dans la seconde partie des travaux réalisés sur les peintures, nous tiendrons donc compte de ces remarques.

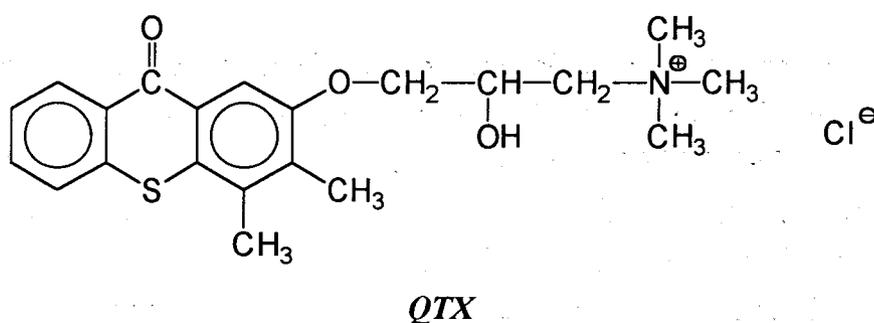
5.2. Deuxième partie : DCPOEMA faible, BPQ ou QTX, et amine.

Nous avons précédemment ébauché le problème de relative incompatibilité entre le spectre d'émission du QUV et le générateur de radicaux BTC. Pour éviter cet inconvénient, nous avons testé deux composés photosensibles qui absorbent à des longueurs d'onde plus décalées vers le visible. Il s'agit du BPQ et du QTX.

Le BPQ, dérivé hydrosoluble de la benzophénone, possède un pic d'absorption majoritaire aux alentours de 300 nm.



Le QTX, dérivé hydrosoluble de la thioxanthone, présente un pic d'absorption majoritaire vers 275 nm, mais aussi un pic, bien que plus faible, aux alentours de 400 nm.



Nous avons testé l'aptitude de résistance à l'encrassement de peintures formulées à base de latex synthétisés au CERDATO. Les latex utilisés possèdent de faibles taux en DCPOEMA (de 1 à 5 %). Comme nous avons synthétisé des latex à 1, 2 et 5 % en DCPOEMA, les pourcentages intermédiaires que nous avons utilisés ont été obtenus en mélangeant dans les bonnes proportions les latex dont nous disposions.

Les peintures ont ensuite été formulées avec un générateur de radicaux hydrosoluble (BPQ ou QTX) et une amine tertiaire, la diméthyl éthanol amine

(DMEA).

Nous avons mené trois séries de tests récapitulées dans le tableau suivant.

	DCPOEMA dans le latex	Générateur de radicaux	DMEA	type de traitement
Série 1	1% à 5%	BPQ 0.5% à 4%	1% à 4%	QUV 4h + hum. 4h
Série 2	1% à 5%	BPQ 0% à 5%	0% à 5%	Soleil une journée
Série 3	1% à 5%	QTX 0% à 5%	0% à 5%	Soleil une journée

Tableau 10. Description des trois séries de tests.

Trois paramètres vont être étudiés (% DCPOEMA, % générateur de radicaux, % DMEA). Une méthode appréciable pour résoudre ce genre de problème est la technique des plans d'expériences. Nous avons déjà décrit la méthode des matrices factorielles (voir Chapitre 3 "Essais photochimiques"). Cependant, cette méthode simple est utile lorsque l'on étudie l'influence de deux facteurs. Les choses se compliquent lorsque l'on passe à l'étude simultanée de trois paramètres.

5.2.1. Une nouvelle approche des plans d'expériences, les diagrammes ternaires.

Afin de minimiser le nombre d'expériences à effectuer, nous avons utilisé la méthode des diagrammes ternaires. Cette approche mathématique permet d'évaluer l'influence de trois paramètres en les faisant varier de façon judicieuse au moment du choix des expériences à réaliser.

A chaque fois, nous avons choisi sept triplets de valeurs pour les paramètres suivants : % de DCPOEMA dans le latex, % de générateur de radicaux et % de DMEA dans la peinture finale. Trois triplets complémentaires permettent de vérifier la validité du test.

Sur un diagramme ternaire, ces sept triplets se placent comme suit :

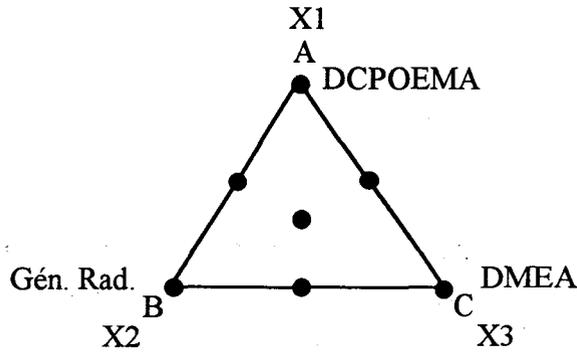


Figure 10. Positions des points expérimentaux sur le diagramme ternaire.

X1, X2 et X3 peuvent prendre toutes les valeurs de 0 à 1, avec cependant la restriction suivante : $X1 + X2 + X3 = 1$. Ces 3 paramètres prennent des valeurs très précises dans le cas des 7 expériences à réaliser. Les triplets 8 à 10 permettent d'affiner les résultats.

Réponse du test (L,a,b)	X1	X2	X3
Y1	1	0	0
Y2	0	1	0
Y3	0	0	1
Y4	1/2	1/2	0
Y5	1/2	0	1/2
Y6	0	0	1/2
Y7	1/3	1/3	1/3
Y8	2/3	1/6	1/6
Y9	1/6	2/3	1/6
Y10	1/6	1/6	2/3

Tableau 11. Valeurs des paramètres X_i pour chaque point expérimental.

En utilisant ce principe des plans d'expériences, nous avons formulé 21 peintures photoréticulables réparties en 3 séries de 7.

5.2.2. Essais réalisés.

Les peintures que nous avons utilisées sont du type 2 (voir Chapitre 2 "Synthèse et caractérisation"). Cette formulation se différencie du type 1 par l'emploi de pigments et charges différentes. En effet, au moment des travaux de la première partie, nous ne disposions pas de tous les pigments préconisés pour une peinture façade, et nous avons dû nous satisfaire d'une formulation approchante. Dans cette partie, nous avons strictement suivi le mode opératoire de la peinture

façade préconisée. Dans les paragraphes suivants sont décrits les tests que nous avons réalisés.

5.2.2.1. Série 1 : Générateur de radicaux = BPQ. Type de traitement : QUV (4 h d'UV à 313 nm et 4 h d'humidité).

Le BPQ, qui absorbe vers 290-300 nm, présente une meilleure compatibilité avec le QUV que le BTC (qui absorbe vers 254 nm).

réponse	% DCPOEMA	% BPQ	% DMEA	L après	dL
Y1	5	0.5	1	89.78	-3.17
Y2	1	4	1	90.95	-1.97
Y3	1	0.5	4	87.82	-5.10
Y4	3	2.25	1	88.69	-4.29
Y5	3	0.5	2.5	88.72	-4.15
Y6	1	2.25	2.5	89.77	-3.23
Y7	2.33	1.67	2	89.21	-3.69
Y8	3.67	1.08	1.5	90.83	-1.97
Y9	1.67	2.83	1.5	90.25	-2.74
Y10	1.67	1.08	3	88.32	-4.67

Tableau 12. Résultats des tests de la série 1. Les % indiqués sont des % massiques. L : valeurs après slurry. dL : différence entre après et avant slurry.

5.2.2.2. Série 2 : Générateur de radicaux = BPQ. Type de traitement : Soleil une journée.

Le BPQ absorbe plus dans le rayonnement ultraviolet solaire que le BTC.

réponse	% DCPOEMA	% BPQ	% DMEA	L après	dL
Y1	5	0	0	91.78	-2.66
Y2	1	5	0	92.42	-1.47
Y3	1	0	5	85.50	-9.40
Y4	3	2.5	0	93.23	-1.19
Y5	3	0	2.5	90.96	-3.11
Y6	1	2.5	2.5	91.31	-2.65
Y7	2.33	1.67	1.67	91.91	-2.18
Y8	3.67	0.83	0.83	92.02	-1.64
Y9	1.67	3.33	0.83	93.04	-1.56
Y10	1.67	0.83	3.33	90.56	-2.22

Tableau 13. Résultats des tests de la série 2. Les % indiqués sont des % massiques. L : valeurs après slurry. dL : différence entre après et avant slurry.

5.2.2.3. Série 3 : Générateur de radicaux = QTX. Type de traitement : Soleil une journée.

Le générateur de radicaux QTX présente un maximum d'absorption vers 275 nm et un second maximum d'intensité moindre vers 400 nm.

réponse	% DCPOEMA	% QTX	% DMEA	L après	dL
Y1	5	0	0	94.39	-1.80
Y2	1	5	0	85.18	-5.54
Y3	1	0	5	90.94	-2.33
Y4	3	2.5	0	89.95	-3.16
Y5	3	0	2.5	89.74	-4.08
Y6	1	2.5	2.5	86.99	-5.90
Y7	2.33	1.67	1.67	87.43	-5.23
Y8	3.67	0.83	0.83	90.16	-3.21
Y9	1.67	3.33	0.83	87.57	-5.38
Y10	1.67	0.83	3.33	87.52	-4.84

Tableau 14. Résultats des tests de la série 3. Les % indiqués sont des % massiques. L : valeurs après slurry. dL : différence entre après et avant slurry.

5.2.3. Premières analyses.

La moyenne des luminances après salissure pour les peintures à base de latex photoréticulables commerciaux est $L = 92.78$. La valeur maximale est obtenue par la peinture à base d'émulsion C1 avec $L = 92.94$ après salissure. Ces valeurs ont été obtenues après exposition au soleil (5 jours). Comme la série 1 des peintures à base de latex ATO a été soumise au QUV, la comparaison entre latex ATO et produits commerciaux ne peut donc se faire que sur les séries 2 et 3, bien que l'exposition au soleil n'ait duré qu'une journée. D'autre part, le QTX absorbant un peu dans le visible (à 400 nm), il conduit à une teinte jaunâtre de la peinture, ce qui nuit à la valeur de L. La comparaison s'est donc faite avec la série 2 contenant le BPQ quasi-incolore.

En comparant les valeurs de luminances obtenues après salissure, nous distinguons deux formulations qui ont une luminance supérieure à toutes les peintures à base de latex commerciaux.

% DCPOEMA dans le latex	% mass. BPQ	% mass. DMEA	L
3%	2.5%	0%	93.23
1.7%	3.3%	0.8%	93.04

Tableau 15. Meilleurs résultats. Mesures de la luminance L après slurry.

Encore une fois, l'utilité de l'amine tertiaire n'est pas établie, puisque les formulations qui donnent les meilleurs résultats (L le plus proche de 100) ne contiennent que très peu d'amine sous forme de DMEA. Cependant, il est clair que le milieu contient d'autres donneurs d'hydrogène qui pourraient réagir avec le générateur de radicaux (ce point a déjà été discuté dans les chapitres précédents). L'effet de la diméthyl éthanol amine (DMEA) est masqué par des réactions compétitives au cours de la phase de génération des radicaux.

5.2.4. Analyse des diagrammes ternaires.

A l'aide des valeurs obtenues lors des mesures de luminance sur les revêtements à base de latex ATO contenant du DCPOEMA, nous avons tracé des courbes d'isoréponses de dL. Ces courbes permettent d'interpoler les résultats précédemment obtenus à l'aide des 7 expériences effectuées.

Les graphes que nous allons commenter représentent les variations de la luminance L avant et après slurry. Plus la valeur de dL sera proche de zéro, plus la formulation photosensible sera efficace.

Pour mémoire, ces graphes sont représentatifs des trois séries suivantes :

	DCPOEMA dans le latex	Générateur de radicaux	DMEA	type de traitement
Série 1	1% à 5%	BPQ 0.5% à 4%	1% à 4%	QUV 4h + hum. 4h
Série 2	1% à 5%	BPQ 0% à 5%	0% à 5%	Soleil une journée
Série 3	1% à 5%	QTX 0% à 5%	0% à 5%	Soleil une journée

Tableau 16. Rappel du descriptif des trois séries de tests.

Pour pouvoir analyser ces graphes et en tirer quelque enseignement, il faut surtout noter la disposition des courbes par rapport à chacun des 3 axes représentatifs des paramètres variables dont on étudie les effets.

Plus un faisceau de courbes semble parallèle à un axe, et moins le paramètre qui est associé à cet axe a d'effet sur la réponse étudiée, c'est à dire la variation de luminance dans notre cas.

Par contre, si ces courbes ont tendance à couper un axe de façon perpendiculaire, le paramètre associé à cet axe a un effet très important sur la réponse étudiée.

5.2.4.1. Courbes d'isoréponses de dL de la série 1.

Le diagramme ternaire de dL en fonction des variations des taux de DCPOEMA, BPQ et DMEA a l'allure suivante.

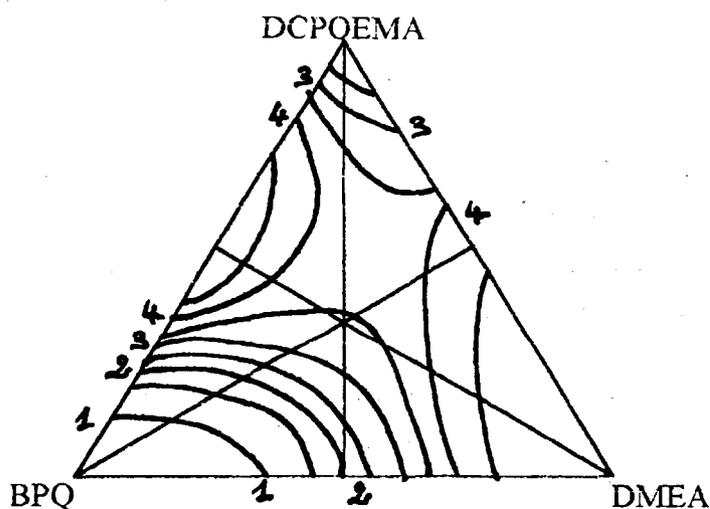


Figure 11. Série 1. Variation de dL en fonction du % DCPOEMA, % BPQ et % DMEA. Légende pour dL : 1) -2.8 2) -3.2 3) -3.6 4) -4.0

Chacun des trois paramètres (% BPQ, % DCPOEMA et % DMEA) semble avoir un effet marqué sur la valeur de dL. En effet, si on considère chacun des paramètres à part, on constate que lorsque sa valeur augmente, cela a un effet positif sur la valeur de dL qui diminue. Cependant, c'est surtout le paramètre "% de BPQ" qui a une action importante sur la variation de dL.

Il semble qu'il y ait une forte interdépendance entre ces paramètres. On peut noter le double rôle antagoniste du DCPOEMA : cette molécule apporte des insaturations nécessaires à la réticulation du système, mais elle est également en compétition avec l'amine tertiaire (DMEA) lors de la réaction avec le générateur de radicaux à l'état excité.

5.2.4.2. Courbes d'isoréponses de dL de la série 2.

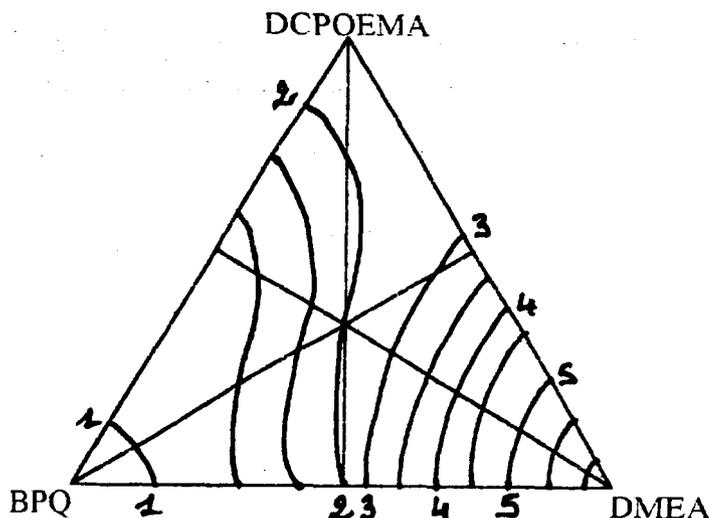


Figure 12. Série 2. Variation de dL en fonction du % DCPOEMA, % BPQ et % DMEA. Légende pour dL : 1) -1 2) -2 3) -3 4) -5 5) -7

Dans cette série de tests, nous avons utilisé le BPQ avec une exposition au rayonnement ultraviolet solaire. Nous espérons ainsi une meilleure compatibilité entre les deux facteurs.

Au vu du graphe correspondant à la série 2, nous constatons que nos hypothèses sont vérifiées. En effet, le faisceau de courbes est plutôt parallèle à l'axe représentatif du taux de DCPOEMA dans le latex. Cela signifie que les taux de DCPOEMA utilisés sont suffisants pour ce type d'application. En effet, lorsque nous passons du plus faible taux (1 % de DCPOEMA) au taux le plus élevé (5 %), nous ne constatons pas de variation significative de dL. Il semble donc qu'un faible taux de DCPOEMA suffise pour obtenir déjà l'effet maximal escompté.

D'autre part, nous constatons un effet négatif du pourcentage de DMEA dans la formulation. Cependant, le jaunissement des formulations contenant des amines est un phénomène connu (10-11). Ce jaunissement pourrait fausser nos résultats, car la méthode de mesure fait appel à la colorimétrie. Une technique d'évaluation ne faisant pas intervenir la couleur des formulations serait judicieuse. Au cours des tests précédents, nous avons observé que la variation de la concentration en amine avait peu d'influence sur les propriétés recherchées. Ces résultats se confirment ici.

L'influence positive du générateur de radicaux est par contre clairement exposée. En effet, plus le pourcentage de BPQ augmente dans la formulation, et

plus la résistance à la salissure est élevée.

Ces deux dernières remarques viennent appuyer nos précédentes conclusions : l'effet du générateur de radicaux est toujours mis en évidence au cours de nos tests alors que le rôle de l'amine semble nul ou même négatif (jaunissement).

5.2.4.3. Courbes d'isoréponses de dL de la série 3.

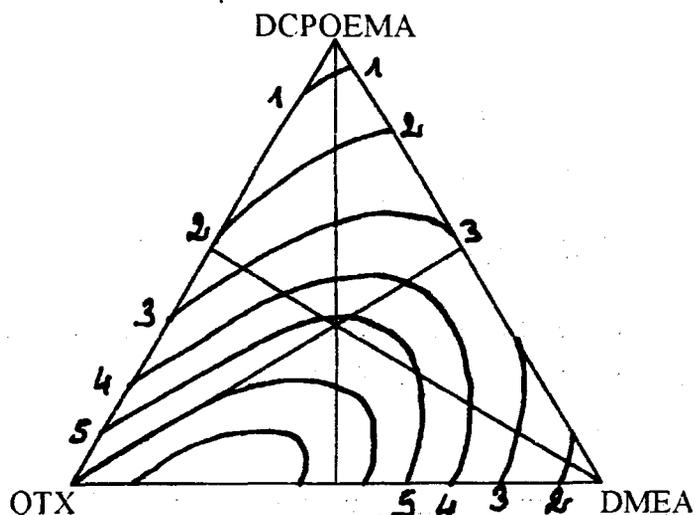


Figure 13. Série 3. Variation de dL en fonction du % DCPOEMA, % QTX et % DMEA. Légende pour dL : 1) -2 2) -3 3) -4 4) -5 5) -6

Les courbes de dL issues de cette série de tests ne peuvent être analysées avec succès. En effet, les courbes représentent la variation de L avant et après salissure. Or, il a déjà été signalé que le générateur de radicaux QTX donne une couleur jaune aux revêtements dans lesquels il est utilisé. La couleur de la salissure (mélange de noir, de rouge et de jaune) se fond alors dans la teinte originelle de la formulation.

Au vu des courbes, il semble clair que c'est le générateur de radicaux qui apporte sa couleur au revêtement, masquant ainsi la couleur apportée par la salissure.

Nous atteignons ainsi les limites de ce type de test. En effet, il ne peut être vraiment efficace que sur les formulations incolores ou très peu colorées, ce qui n'est pas le cas lorsque nous utilisons le QTX.

5.2.5. Conclusions.

Ces travaux ont été menés avec des latex contenant de faibles taux en DCPOEMA. L'analyse du diagramme ternaire de la série 2 (BPQ avec la lumière solaire) a mis en évidence deux faits importants.

Le pourcentage de DCPOEMA dans les latex est suffisant pour apporter aux revêtements une bonne résistance à la salissure. Dans nos travaux ultérieurs, nous utiliserons donc des taux en DCPOEMA de l'ordre de 2 % massiques sur la phase organique.

D'autre part, nous avons mis en évidence l'inutilité de l'amine qui a même quelquefois un rôle négatif en provoquant un jaunissement des revêtements après exposition aux UV.

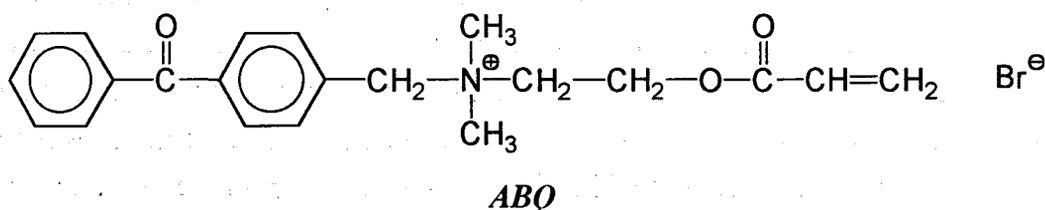
Ces deux remarques confortent les analyses tirées des tests en milieu organique homogène et en milieu hétérogène latex. L'absence d'amine libre ne porte pas préjudice aux performances de photoréticulation en surface et il est inutile d'utiliser des taux de DCPOEMA trop élevés.

5.3. Troisième partie : DCPOEMA faible, ABQ, sans amine.

Dans cette troisième et dernière série, nous allons formuler des peintures à base de latex à faible taux en DCPOEMA (0 % à 2 %). D'autre part, nous allons tester un quatrième générateur de radicaux hydrosoluble de type II, l'ABQ. Enfin, au vu des résultats précédents, nous n'ajouterons pas d'amine dans le milieu.

5.3.1. ABQ et BTC : différences d'extractibilité.

Nous avons utilisé l'ABQ comme générateur de radicaux.



Ce générateur de radicaux est intéressant car son insaturation terminale lui permet de réticuler avec le film de latex coalescé au cours d'une irradiation sous UV. ABQ et BTC possèdent un spectre d'absorption quasiment identique en spectroscopie ultraviolette. L'ABQ peut donc être considéré comme un dérivé

copolymérisable du BTC. Cependant, il est à noter que les substitutions sur le second groupement benzyle, notamment la présence d'une fonction acrylate dans le cas de l'ABQ, réduit sa solubilité en milieux aqueux. Ce type de composé présente cependant toujours une bonne solubilité dans les solvants polaires.

Nous avons voulu chiffrer les différences d'extractibilité entre BTC et ABQ après réticulation de films issus de latex. En effet, un problème courant avec les générateurs de radicaux hydrosolubles est la migration de ces derniers, soit à la surface du revêtement, soit au contraire vers le support. Ce phénomène, qui peut s'avérer préjudiciable pour les propriétés du film réticulé, est indésirable dans le cas, par exemple, d'un revêtement en contact avec des denrées alimentaires. Lorsque des films réticulés avec des générateurs de radicaux conventionnels sont laissés en contact avec une phase aqueuse durant une longue période de temps, un taux élevé de ces composés est relargué dans l'eau.

Dans certaines applications, il est possible qu'un revêtement reste en contact avec une phase aqueuse pendant plusieurs jours. Le test que nous avons appliqué à nos propres formulations est destiné à simuler de façon élémentaire la mise en contact prolongée des revêtements obtenus avec une phase aqueuse.

Mode opératoire du test :

Nous avons préparé 5 formulations se différenciant entre autres par le type de générateur de radicaux hydrosoluble, ABQ ou BTC. Le latex que nous avons utilisé est du type MAM/ABu/DCPOEMA 5 % et $T_g = -20$ °C. Les taux de générateur de radicaux sont de 4 % massiques. Nous n'avons pas ajouté d'amine dans les formulations.

Après étalements sur des plaques de verre sur une épaisseur humide de 25 μm , les films ont été mis à coalescer durant 2 heures à température ambiante. L'épaisseur finale des films est de l'ordre de 13 μm . Certains films ont alors été soumis à une irradiation ultraviolette sous une lampe RMX Bioblock 254 nm (moins puissante que la lampe Hanovia, mais permettant une irradiation sur une grande surface) durant 30 minutes, ceci afin d'achever totalement les processus de photolyse et de réticulation. En effet, cette dose de rayonnement ultraviolet reçue par les films coalescés est suffisante pour atteindre le taux de réticulation maximal.

Les films ont alors été retirés de la plaque de verre à l'aide d'un grattoir sur une surface de 240 cm^2 . Les copeaux obtenus ont été coupés en fins morceaux et

disposés dans un ballon de 100 ml avec 50 grammes d'eau. L'ensemble a été mis à chauffer à reflux durant 60 minutes. Après refroidissement, les solutions ont été filtrées, transvasées dans des cuves de quartz de 1 mm et analysées par spectroscopie ultraviolette.

Formulations	traitement UV	DO
latex seul	non	0.101
latex + BTC 4%	non	2.050
latex + BTC 4%	oui	0.624
latex + ABQ 4%	non	1.923
latex + ABQ 4%	oui	0.178

Tableau 17. Mesure des DO des solutions.

On tire des données de ce tableau les taux de générateur de radicaux extraits des films réticulés.

Générateur de radicaux	% extraits
BTC, non-copolymérisable	26.8 %
ABQ, copolymérisable	4.2 %

Tableau 18. Différence d'extractibilité entre BTC et ABQ.

Les résultats obtenus montrent que le générateur de radicaux ABQ s'incorpore au réseau formé au cours de la réaction de réticulation. D'autre part, le BTC, bien qu'il n'intervienne pas directement en tant que molécule copolymérisable au cours du processus de réticulation, ne se trouve pas complètement extrait du film. Il est donc en partie retenu dans le réseau final, entre les particules de polymère ayant coalescé et réticulé.

La littérature donne des valeurs que nous pouvons comparer à nos valeurs expérimentales. Peter et Arthur GREEN ont mené des tests proches, bien que différents dans le mode opératoire de l'extraction, en utilisant comme base le prépolymère aqueux Harcos RCP2702 (trifonctionnel et porteur de fonctions acrylates uréthannes). Ils ont déterminé des taux d'extraction pour le BTC et l'ABQ de 51.6 % et 1.5 % respectivement (12). Ces valeurs attestent la forte différence d'extractibilité entre les deux générateurs de radicaux testés. Cependant, la matrice de départ étant différente dans les deux cas, on ne peut que retenir les différences relatives entre les extractibilités de l'ABQ et du BTC.

L'utilisation de l'ABQ est donc conseillée dans le cas de formulations destinées à des applications où une migration minimale du générateur de radicaux est désirée, par exemple l'utilisation comme encres ou revêtements destinés à l'industrie de l'emballage. Les revêtements utilisant l'ABQ comme générateur de

radicaux présenteront une certaine conductivité électrique, due à la structure de l'amine quaternaire, ce qui peut être un phénomène intéressant pour certaines applications ou totalement indésirable dans d'autres cas.

5.3.2. Une nouvelle formulation de peinture.

La seconde différence de ces travaux, après l'utilisation d'un générateur de radicaux copolymérisable, est une nouvelle formulation de peinture. En effet, jusqu'à maintenant, les peintures de type 1 et 2 présentaient une viscosité un peu élevée qui conduisait quelquefois à un mauvais rendu du film final (faculté d'uniformisation du film de peinture après application au pinceau ou à la réglette à spirale calibrée).

La différence fondamentale est l'utilisation dans ces peintures de deux épaississants différents (13).

- 1) Un épaississant acrylique, dénommé Viscoatex 46
- 2) Un épaississant cellulosique, le Natrosol 250 HBR.

La nouvelle formulation de peinture est indiquée ci-dessous (14-23).

Constituant	Fournisseur	Masse (en g)
Eau	-	142.00
Natrosol 250 HBR ou Viscoatex 46	AQUALON ou COATEX	0.50 ou 1.60
Calgon N	HOECHST	0.55
Coatex P 90	COATEX	1.90
Dehydran 1620	SIDOBRE SINNO	1.50
NH ₃	PROLABO	1.70
TiO ₂ TR 92	TIOXYDE	129.10
Durcal 5	OMYA	56.00
Durcal 10	OMYA	189.40
Latex ATO	CERDATO	470.00
BDGA	BP CHEMICALS	4.55
Dehydran 1620	SIDOBRE SINNO	1.50
SER AD FX 1010	SERVO DELDEN	1.30

Tableau 19. Formule de la peinture utilisée pour les derniers tests.

BDGA = butyl diglycol acétate

Les latex que nous avons utilisés pour préparer ces nouvelles peintures contiennent de faibles taux en DCPOEMA, ce fait découlant des conclusions émises au fil de nos expériences. Nous avons utilisé des latex à 0 %, 1 % et 2 % massiques sur la phase organique en DCPOEMA.

Le mode opératoire de la préparation est décrit dans le Chapitre 2 "Synthèse et caractérisation" (24-26).

5.3.3. Un plan d'expériences.

Nous avons formulé les peintures obtenues avec différents pourcentages de générateur de radicaux hydrosoluble ABQ dissous dans le minimum d'eau distillée (3.1 g d'ABQ dans 2.5 g d'eau). Nous n'avons pas ajouté d'amine dans le milieu.

L'étude de l'influence de trois paramètres ne se prête pas à l'étude par diagramme ternaire lorsqu'un des facteurs est qualitatif. C'est le cas de l'épaississant qui peut être acrylique ou cellulosique.

Nous allons donc revenir aux plans d'expériences en utilisant les matrices factorielles déjà utilisées dans le Chapitre 3 "Essais photochimiques" (27-30).

Nous allons donc évaluer quantitativement l'influence du taux de DCPOEMA dans le latex, ainsi que le taux d'ABQ dans les formulations photosensibles, et ceci pour chacun des épaississants testés.

Au cours de ces derniers tests, nous raisonnerons désormais en pourcentages massiques d'ABQ sur le latex humide, et non plus sur la peinture finale. Ceci permettra un changement de la formulation de peinture sans poser de problème d'adaptation (variation de l'extrait sec en particulier).

Les points retenus se placent comme suit sur le diagramme d'expériences.

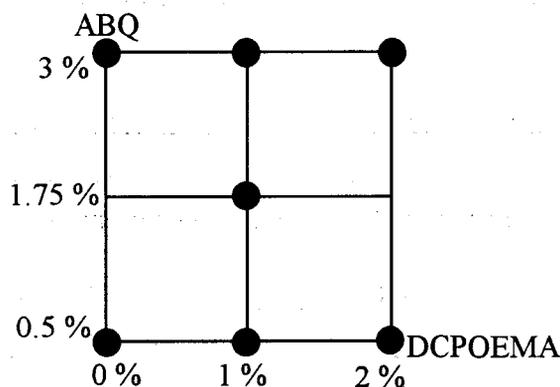


Figure 14. Positions des points expérimentaux.

Nous avons retenu six points expérimentaux pour les formulations à base d'épaississant cellulosique (le point au centre n'a pas été testé) et sept pour les formulations contenant l'épaississant acrylique. Les tests, effectués dans cet ordre, ont montré l'utilité du point au centre pour affiner les résultats. Le manque

de temps au cours du stage au CERDATO ne nous a pas permis d'effectuer le point au centre pour les formulations contenant l'épaississant cellulosique.

5.3.4. Traitements photochimiques imposés.

Après formulation, les peintures rendues photoréticulables en surface ont été étalées sur plaques d'acier inox sur une épaisseur de 200 μm . Les revêtements ont alors subi divers tests photochimiques.

- 1) Un passage au QUV (4 heures d'UV + 4 heures de condensation),
- ou 2) Un séchage de 6 jours (à 23 °C et 50 % d'humidité relative) suivi de 3 jours d'exposition aux UV solaires,
- ou 3) Une exposition de 15 jours aux UV solaires,
- ou 4) 2 mois d'exposition à la lumière solaire.

Pour chaque formulation photosensible (13 au total), les plaques ont été soumises à un de ces quatre traitements photochimiques. Les plaques ont alors été salies artificiellement à l'aide du slurry, puis lavées.

Les mesures de luminances ont été effectuées après application des peintures sur acier inox, après exposition aux UV et après nettoyage du slurry. Les valeurs de dL sont donc toujours négatives puisque la luminance diminue après salissure. Au vu des très nombreuses valeurs de luminances mesurées, nous n'allons pas présenter de tableau récapitulatif rébarbatif car trop lourd à manipuler.

Nous allons simplement présenter les résultats issus de dL entre la mesure de L après application des peintures et la mesure de L après nettoyage du slurry. Nous présentons dans le tableau suivant les valeurs des coefficients b obtenus.

Il suffira d'observer les valeurs de b1 (effet du % de DCPOEMA dans le latex), de b2 (effet du % d'ABQ dans la formulation) et de b12 (effet d'interaction entre ces deux paramètres).

	QUV		soleil 3 jours		soleil 15 jours		soleil 2 mois	
	cell.	acryl.	cell.	acryl.	cell.	acryl.	cell.	acryl.
b0	-0.5	-0.5	-4.7	-3.7	-4.7	-1.8	-1.0	-3.7
b1	3.8	3.7	3.2	-0.4	3.2	2.7	2.7	-0.4
b2	1.2	1.2	3.1	3.3	3.1	3.6	1.9	3.3
b11	-1.6	-1.6	-2.7	-0.1	-2.7	0.1	-0.6	-0.1
b22	-4.0	-4.0	-4.0	-6.7	-4.0	-6.5	-4.0	-6.7
b12	-1.3	-1.3	-5.0	-0.7	-5.0	-0.6	-2.8	-0.7

Tableau 20. Valeurs des effets b après différents traitements UV et après salissure artificielle.

Pour mémoire, ces valeurs permettent d'interpoler les valeurs de dL mesurées en considérant la formule suivante, où X_1 et X_2 peuvent varier de 0 à 1 avec la restriction $X_1 + X_2 = 1$.

$$Y = dL = b_0 + b_1.X_1 + b_2.X_2 + b_{11}.X_1^2 + b_{22}.X_2^2 + b_{12}.X_1.X_2$$

Rappelons que la valeur de dL est toujours négative car la luminance diminue lorsque les plaques ont été salies par le slurry. Plus la valeur de dL sera proche de 0 (luminances avant et après salissure voisines), plus la formulation sera efficace contre l'encrassement.

5.3.5. Analyse des résultats.

Nous allons d'abord commenter les valeurs des effets du tableau précédent, puis observer le comportement des courbes d'isoreponses calculées à partir de ces mêmes valeurs.

5.3.5.1. Valeurs des effets b.

Les effets b_1 et b_2 sont positifs. Ceci montre les influences positives du taux croissant de générateur de radicaux ABQ et du pourcentage croissant de DCPOEMA dans le latex. En effet, quand ces valeurs augmentent, la valeur de dL augmente aussi et devient donc de ce fait moins négative.

En général, c'est l'influence du pourcentage en générateur de radicaux ABQ qui prédomine sur l'effet du pourcentage de DCPOEMA dans le latex. En effet, on a souvent $b_1 > b_2$.

L'influence du générateur de radicaux est plus sensible dans le cas de l'utilisation de l'épaississant cellulosique Natrosol 250 HBR (b1 cell. > b1 acryl.). D'autre part, l'influence du taux de DCPOEMA dans le latex est plus sensible dans le cas de l'épaississant acrylique Viscoatex 46 (b2 acryl. > b2 cell.).

Enfin, l'effet d'interaction entre les deux facteurs étudiés est toujours négatif, et l'interaction est beaucoup plus sensible dans le cas de l'utilisation de l'épaississant cellulosique.

C'est l'effet d'interaction plus faible dans le cas de l'épaississant acrylique qui nous permettrait a priori de choisir cet additif (Viscoatex 46) dans les formulations de peintures photoréticulables sous UV.

5.3.5.2. Courbes d'isoréponses.

Les figures ont la même allure générale. Nous allons commenter les courbes d'isoréponses relatives aux épaississants cellulosique et acrylique après des durées d'exposition à la lumière solaire durant 3 jours et 2 mois. Les courbes résultantes du passage au QUV sont semblables aux courbes issues de l'exposition de 2 mois à la lumière naturelle.

5.3.5.2.1. Epaisissant cellulosique.

Les courbes d'isoréponses de dL pour des durées d'exposition de 3 jours et 2 mois à l'extérieur sont présentées ci-dessous. (La croix représente la formulation idéale).

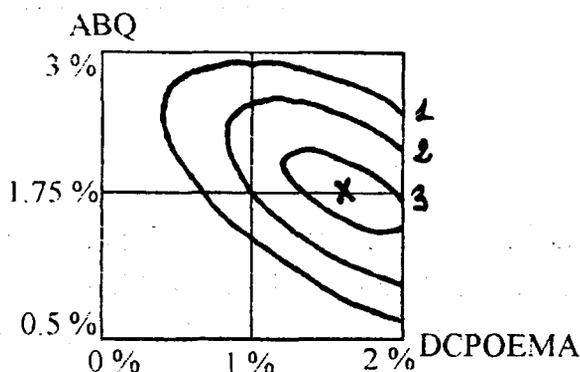


Figure 15. Courbes d'isoréponses de dL. Epaisissant cellulosique 3 jours.

Légende des dL: 1) -5 2) -4.5 3) -4

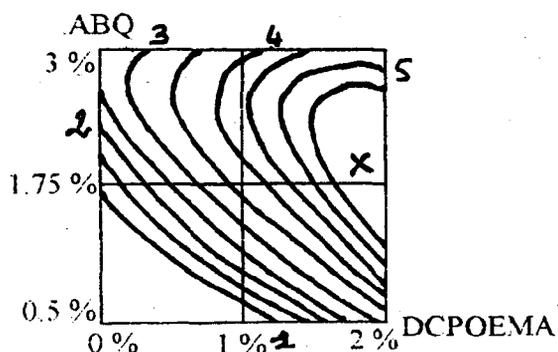


Figure 16. Courbes d'isoreponses de dL. Epaisissant cellulosique 2 mois.
Légende des dL: 1) -5 2) -4 3) -3 4) -2 5) -1

Après 3 jours d'exposition, la valeur maximale atteinte pour dL est -4. Après 2 mois au soleil, cette valeur passe à -0.5. On note donc une très nette amélioration de la performance de résistance à la salissure entre ces deux périodes. La résistance à l'encrassement augmente donc avec la durée d'exposition aux UV solaires lorsque l'on utilise l'épaisissant cellulosique.

5.3.5.2.2. Epaisissant acrylique.

Après 3 jours et 2 mois d'exposition au soleil, on obtient les courbes suivantes.

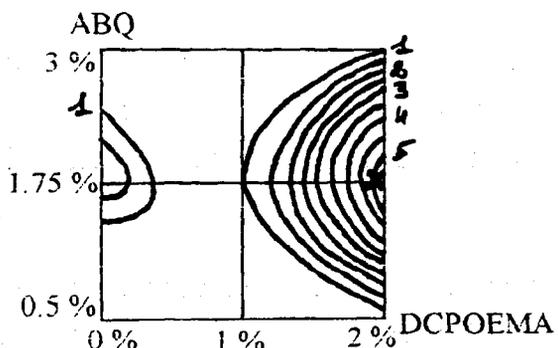


Figure 17. Courbes d'isoreponses de dL. Epaisissant acrylique 3 jours.
Légende des dL: 1) -5 2) -4 3) -3 4) -2 5) -1

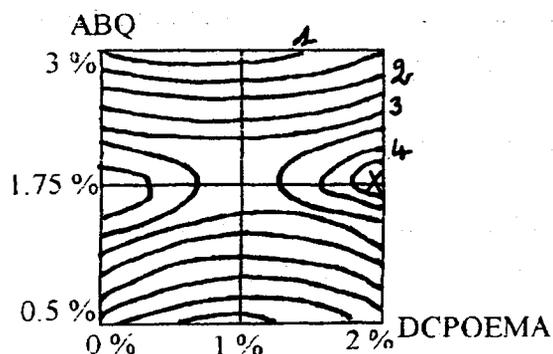


Figure 18. Courbes d'isoreponses de dL. Epaisissant acrylique 2 mois.
Légende des dL: 1) -4 2) -3 3) -2 4) -1

Après 3 jours d'exposition aux UV solaires, les interpolations de dL permettent d'atteindre une valeur maximale de -0.5. Après 2 mois d'exposition, les performances ne semblent pas s'être améliorées.

5.3.5.2.3. Choix de l'épaississant.

Les performances des formulations atteignent un niveau élevé dès 3 jours d'exposition aux UV solaires dans le cas de l'épaississant acrylique. Lors de l'utilisation de l'épaississant cellulosique, on peut atteindre ce niveau, mais après une durée d'exposition plus longue.

D'autre part, nous avons vu que l'effet d'interaction entre les facteurs % DCPOEMA et % d'ABQ est négatif et plus élevé dans le cas de l'épaississant cellulosique.

Ces deux remarques nous permettent de choisir l'épaississant acrylique comme étant celui conduisant aux meilleurs performances.

5.3.5.2.4. Concentrations optimales en ABQ et DCPOEMA.

La conclusion suivante est une des plus intéressantes commercialement. En effet, elle va conduire au choix du pourcentage optimal en générateur de radicaux ABQ et en DCPOEMA dans le latex qui permettront d'obtenir les meilleures performances de résistance à l'encrassement.

Au simple vu des courbes d'isoréponses, il semble qu'un taux d'ABQ de 1.75 % sur le latex humide donne d'excellents résultats. Le taux de DCPOEMA, quant à lui, devra être d'environ 2 % massiques sur la partie organique.

A notre niveau d'étude, une peinture photoréticulable en surface présentant la meilleure résistance à l'encrassement contiendra donc :

- 1) L'épaississant acrylique Viscoatex 46,
- 2) Un taux en générateur de radicaux hydrosoluble de type II ABQ de 1.75 % massiques sur la latex humide,
- 3) Un taux de DCPOEMA dans le latex de 2 % massiques sur la partie organique.

Dans le futur, d'autres travaux permettront peut-être d'améliorer ces performances. Il faut cependant garder à l'esprit que les propositions citées plus haut découlent de l'interpolation de résultats. Il sera donc judicieux, mais cela ne fera pas l'objet de nos travaux, de préparer des formulations-tests destinées à vérifier ces propositions.

6. CONCLUSIONS A L'APPLICATION AUX PEINTURES.

Au cours de ces travaux, nous avons déterminé une formulation de peinture façade photoréticulable en surface présentant de bonnes propriétés de résistance à la salissure.

Dans un premier temps, nous avons évalué les performances de photoréticulation de latex commerciaux purs et utilisés dans des formulations de type peintures. Il est apparu que nos propres formulations présentaient des qualités comparables à celles des produits commerciaux. Le plus souvent, nos formulations présentent même de meilleurs résultats, que ce soit sous forme de films de latex coalescés ou de peintures.

Des essais effectués avec des latex à taux variable en DCPOEMA, conjointement à des générateurs de radicaux hydrosolubles de type II différents, avec ou sans amine, ont conduit aux conclusions suivantes :

- 1) Le latex ne doit contenir qu'un faible taux en DCPOEMA (environ 2 % massiques sur la phase organique).
- 2) Le générateur de radicaux hydrosoluble de type II ABQ conduit à de bons résultats. De plus, sa qualité de composé copolymérisable lui apporte une extractibilité faible, ce qui peut être très appréciable pour certaines applications. Le taux optimal d'utilisation est de 1.75 % massiques sur le latex humide.
- 3) Il est inutile et parfois même préjudiciable d'ajouter une amine dans le milieu.

Avec ces dernières conclusions, nous avons donc couvert la démarche exposée au début de ce mémoire, à savoir formuler un latex afin de le rendre photoréticulable en vue de l'application dans des formulations de type peintures façade présentant de bonnes qualités de résistance à la salissure.

7. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4 "APPLICATIONS AUX PEINTURES".

- (1) PEETERS S., PHILIPS M., LOUTZ J. M., Radtech 1990 Chicago, vol. 1 (1990)
- (2) GATECHAIR L. R., "Weathering of UV cured coatings", UV curing : Science and technology, vol. 2, PAPPAS P. S. Ed., Technology Marketing Corporation, Norwalk USA, 283-324 (1985)
- (3) AMERICAN NATIONAL STANDARD, Annual Book of ASTM Standards Part 41 (1977)
- (4) HILL T. B., HILL D., patent n° 3.320.198, DuPont de Nemours USA (1967)
- (5) TAGAKI M., YOSHIMURA T., YAMANO Y., patent n° 0.355.032, National Starch and Chemical Corporation, Bridgewater-New Jersey-USA (1990)
- (6) WEHNER G., OHNGEMACH J., Radtech Conference Proceedings Asia, 423-426 (1991)
- (7) LOUGNOT D. J., FOUASSIER J. P., J. Polym. Sci. Part A, 26, 1021-1033 (1988)
- (8) FOUASSIER J. P., Eur. Coat. J., 2, 96-107 (1989)
- (9) BOTTOM R. A., Polym. Photochem., 6, 59-70 (1985)
- (10) ALLEN N. S., ROBINSON P. J., CLANCY R., WHITE N. J., "Photo-oxidative stability and photoyellowing of Electron Beam and UV cured multifunctional amine terminated diacrylates", Radiation curing of polymeric materials, HOYLE C. E. and KINSTLE J. F. Ed., Washington, 346-360 (1990)
- (11) ALLEN N. S., LO C. K., SALIM M. S., Radtech Florence 1990, 253-268 (1990)
- (12) GREEN P., Radtech Conference Proceedings Europe Florence (1989)

- (13) PADGET J. C., "The formulation of water-based coatings. A polymer chemist view", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1-29 (1990)
- (14) OPPERMAN R. A., "Microbicides for water-based systems", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 120-130 (1990)
- (15) CLARKE D., "Foam control agents for surface coatings", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 243-255 (1990)
- (16) LUNDBERG D. J., GLASS J. E., Polym. Mat. Sci. Eng., San Fransisco 1992, A. C. S. Ed., 21-22 (1992)
- (17) KNOSPE M., SCHOLZ W., Eur. Coat. J., 5, 251-265 (1990)
- (18) KOBAYASHI T., KAGEYAMA H., IKEDA S., Polym. Mat. Sci. Eng., vol. 66, San Fransisco 1992, A. C. S. Ed., 72-74 (1992)
- (19) CLARKE J. B., "Pigment dispersing agents for water-based coatings", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 220-242 (1990)
- (20) WAMSER N., Eur. Coat. J., 12, 720-728 (1990)
- (21) WALKER K. R., "Role of coalescing aids in latex paints", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 90-105 (1990)
- (22) CRUZ E. P., Eur. Coat. J., 4, 204-215 (1991)
- (23) BIELEMAN J. H., "The application of urethane-based polymeric thickeners in aqueous coating systems", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 156-180 (1990)
- (24) DÖRR H., Eur. Coat. J., 7-8, 391-394 (1990)

- (25) TURNER G. A., "Introduction to paint chemistry and principles of paint technology", CHAPMAN & HALL Ed., London, 138-153 (1984)
- (26) MORGANS W. M., "Outlines of paint technology", ARNOLD E. Ed., London, 339-351 (1990)
- (27) GOUPY J., "La méthode des plans d'expériences", DUNOD Ed. (1988)
- (28) CHAPOUILLE, "Planification et analyse des expériences", MASSON Ed. (1973)
- (29) BOX G. E. P., "Statistics for experimenters", WILEY & Sons Ed. (1978)
- (30) MATHIEU D., "Méthodologie de la recherche expérimentale, Matrices d'expériences factorielles", Polycopié du L. P. R. A. I., Aix en Provence

CONCLUSION GENERALE

Notre étude a conduit à la mise au point d'une formulation de peinture façade photoréticulable en surface sous rayonnement ultraviolet. Pour conduire à ce résultat, nous avons suivi une démarche qui a consisté à étudier des systèmes simples pour permettre l'étude de paramètres jugés essentiels.

Parmi les différents systèmes de réticulation possibles pour créer des pontages covalents entre particules de polymère organique, nous avons opté pour les systèmes photosensibles faisant intervenir une cétone aromatique couplée à un donneur d'hydrogène et à une source d'insaturations. Ces systèmes faisant intervenir des générateurs de radicaux de type II n'ont cependant pas occulté l'étude des systèmes utilisant des générateurs de radicaux de type I.

Dans un premier temps, nous avons travaillé en milieu organique homogène sur des terpolymères se différenciant par leur fonction réactive pendante. Nous avons d'abord testé la photoréactivité de terpolymères MAM/ABu/MADAME possédant une fonction amine formulés avec une cétone aromatique libre et une source d'insaturations jouant le rôle d'agent de réticulation. Cette étude a montré la faisabilité de créations de pontages covalents faisant intervenir la réaction amine-ène.

Nous avons ensuite testé un second type de système utilisant les terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA possédant une fonction insaturée pendante. Ce type de polymère pouvant réticuler aussi bien avec des systèmes de type I ou II, nous avons testé les deux possibilités.

Les générateurs de radicaux de type I ont mené à de bons résultats mais cependant moins prometteurs que les systèmes faisant intervenir une cétone aromatique couplée à une amine et à un donneur d'hydrogène. Dans le cas des systèmes de type II, nous avons mis en évidence l'inutilité de l'ajout d'amine qui était censée jouer le rôle de donneur d'hydrogène. A la suite d'expériences menées avec des molécules dérivées du DCPOEMA mais ne contenant pas de fonctions insaturées, il est apparu que le DCPOEMA lui-même pouvait jouer le

rôle de donneur d'hydrogène, probablement grâce à ses atomes d'hydrogène situés en position α de la fonction éther du DCPOEMA.

Nous avons alors adapté ces conclusions au milieu hétérogène latex. Nous avons opté pour l'utilisation exclusive des latex MAM/ABu/DCPOEMA suite à l'absence de travaux fondamentaux et de brevets sur les systèmes hétérogènes contenant ce monomère réactif pourtant prometteur. L'évaluation de la photoréactivité des films issus de latex formulés avec plusieurs types de générateurs de radicaux a conduit aux conclusions suivantes.

Les systèmes photosensibles faisant intervenir des générateurs de radicaux hydrosolubles de type II mènent aux meilleures performances. Il est inutile d'ajouter une source d'amine dans le milieu car ce dernier est déjà riche en donneurs d'hydrogène. D'autre part, il est déconseillé d'utiliser de trop fortes concentrations en générateur de radicaux – quels qu'ils soient – car cela conduit à un effet d'écran notable qui est fortement préjudiciable à la photosensibilité des formulations. Pour mémoire, une concentration en BTC de 1 % massique sur le latex humide conduit à de bons résultats.

La dernière partie de notre étude a permis de tester l'utilisation des latex MAM/ABu/DCPOEMA précédemment synthétisés dans des formulations de peintures où ils jouent le rôle de liants. Nous avons utilisé plusieurs générateurs de radicaux hydrosolubles de type II couplés ou non à une source d'amine. Il est encore une fois apparu que la résistance à la salissure des revêtements obtenus n'est pas sensible à l'ajout d'amine.

Les diverses séries de tests réalisés ont conduit à la détermination du taux optimal de DCPOEMA dans le latex et à celui du générateur de radicaux qui conduisaient aux meilleurs résultats. Il n'est pas utile de travailler avec des latex à taux trop élevés en DCPOEMA. Une valeur de 2 % massiques de DCPOEMA sur la phase organique du latex semble constituer un bon compromis. D'autre part, le générateur de radicaux ABQ donne les meilleures performances de résistance à la salissure à une concentration de 1.75 % sur le latex humide (ou 3.5 % sur l'extrait sec).

A partir d'un modèle simple (systèmes organiques homogènes) que nous avons rendu de plus en plus complexe, nous avons déterminé une formule de peinture photoréticulable en surface sous rayonnement ultraviolet.

Cependant certains problèmes, comme la perte de sensibilité des

formulations aux fortes concentrations en générateur de radicaux, ont été abordés d'un point de vue simplifié et presque intuitif. Il serait certainement intéressant d'approfondir ces études d'une façon plus systématique.

Le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille venant de s'équiper d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier très performant (I.R.T.F.), nous avons mené quelques tests au cours des réactions de réticulation des films de latex coalescé. Nous avons mené des études sur des formulations à base de latex MAM/ABu/DCPOEMA 5 % et de BTC (1 %). Les films d'épaisseur humide 25, 50 et 75 μm (sur faces de NaCl) n'ont pas conduit à l'observation fiable de la variation des bandes relatives aux insaturations cycliques du DCPOEMA. En effet, les concentrations de ces fonctions sont trop faibles pour apparaître clairement sur les spectres obtenus. Il faudra donc améliorer la technique d'analyse, comme par exemple l'étude par réflexion et non plus par transmission.

Enfin, l'extraction des sérums (phase aqueuse) des latex formulés conduira à la localisation exacte des générateurs de radicaux dans les milieux hétérogènes latex. Cette technique – nécessitant une centrifugeuse ultra-rapide fonctionnant sous vide – a été ébauchée au CERDATO sur des latex MAM/ABu/DCPOEMA contenant du BTC, conduisant ainsi à la localisation préférentielle de ce composé dans la phase aqueuse. Il sera judicieux d'appliquer cette méthode à toutes les formulations, ce que nous n'avons pas pu faire faute de temps et de moyens techniques.

Il est donc clair que certains points nécessiteront dans l'avenir un approfondissement. Néanmoins, notre but est atteint, car les résultats obtenus au cours de ces travaux ont permis de mener à des résultats plus qu'encourageants pour formuler une peinture photoréticulable sous rayonnement ultraviolet.

ANNEXES. PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette partie sont décrits de façon plus précise les synthèses et analyses effectuées au cours de ces travaux.

1. SYNTHÈSE DES TERPOLYMERES MAM/ABu/MADAME.

Le MADAME est distillé. MAM et ABu sont passés sur des colonnes destinées à enlever leurs inhibiteurs. Deux fois 10 ml d'acétate d'éthyle sont réservés pour dissoudre l'AIBN. Le réacteur utilisé est un tricol muni d'un réfrigérant, d'une entrée d'azote et d'un orifice par lequel sont ajoutés les monomères.

L'acétate d'éthyle restant est dégazé dans le réacteur par un courant d'azote durant une heure sous agitation. Le réacteur est thermostaté à $65^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Le mélange des trois monomères est dégazé 1/2 heure sous agitation. Les deux fractions d'AIBN sont dissoutes dans l'acétate d'éthyle réservé à cet effet. A $t = 0$, les deux fractions d'AIBN sont ajoutées dans le réacteur et dans le mélange de monomères. A $t = 0$ également, 10 % du mélange de monomères sont ajoutés d'un coup dans le réacteur sous agitation. L'addition du reste du mélange se fait sous azote, de façon continue sur une période de temps étendue (plusieurs heures). Après addition, le réacteur est laissé sous agitation durant une heure. Le terpolymère est précipité une fois. Il est alors redissous dans le minimum d'acétate d'éthyle, puis est précipité une seconde fois. Le terpolymère obtenu est mis à sécher à température ambiante sous vide poussé jusqu'à stabilisation de sa masse.

Masses et volumes utilisés :

réactifs	MADAME 2.2 % mass.	MADAME 8.9 % mass.	MADAME 28.9 % mass.
MAM (g)	6.35	2.46	4.3
ABu (g)	82.57	46.59	55.72
MADAME (g)	1.49	2.50	15.02
AcOEt (ml)	175	110	120
AIBN réacteur (g)	0.307	0.17	0.25
AIBN monomères (g)	0.097	0	0.08
température (°C)	65	66	65
durée addition	5 h 21 mn	2 h 11 mn	4 h 24 mn
agitation après addition	1 h	refroidissement à T ambiante durant 14 h	1 h
rendement (% mass.)	35	30	31
solvant de précipitation	éther de pétrole à -10°C	hexane (T ambiante)	éther de pétrole à -10°C
remarques	Dosimat utilisé	Pompe péristaltique	Dosimat utilisé

Tableau 1. Masses et volumes utilisés lors de la synthèse des terpolymères MAM/ABu/MADAME.

2. SYNTHÈSE DES TERPOLYMERES MAM/ABu/DCPOEMA ET DES TERPOLYMERES SPECIAUX.

Les monomères ne sont pas distillés. La quantité d'AIBN est légèrement augmentée. L'acétate d'éthyle est dégazé une heure dans le réacteur, sous agitation. Le réacteur est un tricol muni d'un réfrigérant et d'une entrée d'azote. Le réacteur est thermostaté à 65°C +/- 1°C. Les monomères sont ajoutés et laissés ainsi jusqu'à remontée de la température. A t = 0, l'AIBN dissous dans 3 ml d'acétate d'éthyle est ajouté dans le réacteur. Après réaction sous courant d'azote, le réacteur est aussitôt refroidi sur glace et placé au congélateur jusqu'à précipitation dans l'éther de pétrole refroidi à -15°C. Le terpolymère précipité est redissous dans le minimum d'acétate d'éthyle puis précipité une seconde fois. Le produit obtenu est séché sous vide poussé à température ambiante jusqu'à stabilisation de sa masse.

Masses et volumes utilisés :

réactifs	DCPOEMA 3.6 % massiques	DCPOEMA 10.4 % massiques	DCPOEMA 18.6 % massiques	DCPOEMA 32.1 % massiques	DCPOEMA hydrogéné 3.1% mass.	Aucun
MAM (g)	10.1	3.4	6.4	5.7	5.0	6.0
ABu (g)	186.0	44.1	83.6	74.3	93.0	94.0
DCPOEMA ou autre (g)	4.0	2.5	10.0	20.0	2.0	0
AcOEt (ml)	356	178	178	178	178	180
AIBN (g)	1.00	0.25	0.50	0.50	0.50	0.50
température (°C)	66	66	65	65	66	66
durée réaction	50 mn	1 h	1 h	1 h	50 mn	45 mn
rendement (% mass.)	23	16	13	8	31	17

Tableau 2. Masses et volumes utilisés lors de la synthèse des terpolymères MAM/ABu/DCPOEMA et des terpolymères spéciaux.

3. SYNTHÈSE DES LATEX MAM/ABu/DCPOEMA.

Comme lors de la synthèse des terpolymères MAM/ABu/MADAME, la méthode de préparation des latex implique une addition en flux continu des monomères. Le catalyseur n'est plus l'AIBN mais le persulfate d'ammonium (PSNH₄). Un activateur est utilisé : le métabisulfite de sodium (MBSNa). Le catalyseur et le mélange de monomères sont ajoutés séparément dans le réacteur. Les monomères sont à l'état de pré-émulsion dans une phase aqueuse avant même leur addition dans le réacteur. L'émulsion est stabilisée par des tensio-actifs. Les solutions ne sont pas dégazées, la réaction ne se fait pas sous atmosphère d'azote et les inhibiteurs des monomères ne sont pas retirés (technique industrielle).

Dans un grand réacteur sous agitation constante (80 trs/mn), on prépare un pied de cuve. A part, et également sous agitation, on prépare la pré-émulsion en ajoutant lentement le mélange de monomères dans la solution d'eau et des deux tensio-actifs NOS *n* et HV *n*. La solution de catalyseur est placée dans une seringue doseuse. A *t* = 0, on ajoute 10 % de la pré-émulsion et de la solution de catalyseur dans le réacteur, le restant étant additionné sur une longue période de temps. Après ajouts, l'émulsion est mise à refroidir, puis filtrée sur un tamis fin. Le pH est alors ajusté vers une valeur de 8.5 avec de l'ammoniaque (suivi à l'aide

d'un pHmètre lors de l'ajout).

Masses utilisées pour chacun des latex :

Les pourcentages indiqués après NOS n , HV n et NMA sont les extraits secs. La première ligne présente le taux attendu de DCPOEMA dans la phase organique du latex. Les Tg attendues sont de -20°C .

3.1. Latex MAM/ABu/DCPOEMA normal.

réactifs ↓	1 %	2 %	5 %	10 %	20 %
<i>Pied</i>					
Eau	665.32	665.32	665.32	665.32	665.32
NOS n (35%)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
HV n (80%)	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
MBSNa	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20
<i>Catalyseur</i>					
Eau	84.00	84.00	84.00	84.00	84.00
PSNH ₄	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20
<i>Pré-émulsion</i>					
Eau	569.92	569.92	569.92	569.92	569.92
NOS n (35%)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
HV n (80%)	7.88	7.88	7.88	7.88	7.88
NMA (50%)	28.00	28.00	28.00	28.00	28.00
MAM	371.00	357.00	322.00	287.00	196.00
ABu	987.00	987.00	980.00	945.00	896.00
DCPOEMA	14.00	28.00	70.00	140.00	280.00
AA	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00

Tableau 3. Masses en grammes utilisées lors de la synthèse des latex MAM/ABu/DCPOEMA normal.

Les remarques suivantes sont à prendre en compte pour certains de ces latex.

DCPOEMA 1 % : MBSNa ajouté juste avant le début des coulées (dans 50 grammes d'eau). Pré-émulsion et solution de catalyseur coulées en 4h30 à $70^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ (au lieu de 67°C). Refroidissement lent durant une nuit (au lieu de 2 heures de cuisson à 67°C). Emulsionnant en pied: 10% des deux. Vitesse d'agitation variable (vers 80 trs/min). Neutralisation avec ammoniacque 28%: pH avant = 3.37 pH après = 8.50. Taille des particules avant neutralisation: diamètre moyen = 137 nm. Limites à 95 %: 133 nm et 141 nm. Déviation standard: 39 nm.

DCPOEMA 2 % : MBSNa ajouté juste avant le début des coulées (dans 50 grammes d'eau). Pré-émulsion et solution de catalyseur coulées en 4h30 à 67°C +/- 1°C. Refroidissement lent durant une nuit (au lieu de 2 heures de cuisson à 67°C). Emulsionnant en pied: 10% des deux. Vitesse d'agitation variable (vers 80 trs/min). Neutralisation avec ammoniacque 28%: pH avant = 3.33 pH après = 8.52

DCPOEMA 10 % : MBSNa ajouté juste avant le début des coulées (dans 50 grammes d'eau). Pré-émulsion et solution de catalyseur coulées en 4h30 à 70°C +/- 1°C (au lieu de 67°C). Refroidissement lent durant une nuit (au lieu de 2 heures de cuisson à 67°C). Emulsionnant en pied: 10% des deux. Vitesse d'agitation variable (vers 80 trs/min). Neutralisation avec ammoniacque 28 %: pH avant = 3.36 pH après = 8.51

3.2. Latex spéciaux.

Nous avons synthétisés plusieurs latex spéciaux : MAM/ABu/DCPOEMA hydrogéné, MAM/ABu/ISOBORMA et "MAM/ABu seuls".

réactifs ↓	DCPOEMA hydrogéné	ISOBORMA	AUCUN
<i>Pied</i>			
Eau	232.62	697.85	697.85
NOS <i>n</i> (35%)	3.57	10.71	10.71
HV <i>n</i> (80%)	0.31	0.94	0.94
MBSNa	1.50	4.50	4.50
<i>Catalyseur</i>			
Eau	30.00	90.00	90.00
PSNH ₄	1.50	4.50	4.50
<i>Pré-émulsion</i>			
Eau	208.54	625.63	625.63
NOS <i>n</i> (35%)	32.14	96.43	96.43
HV <i>n</i> (80%)	2.81	8.44	8.44
NMA (50%)	10.00	30.00	30.00
MAM	115.00	345.00	382.50
ABu	350.00	1050.00	1087.50
DCPOEMA hydrogéné	25.00	-	-
ISOBORMA	-	75.00	-
nDDM	-	-	0.75
AA	5.00	15.00	15.00

Tableau 4. Masses en grammes utilisées lors de la synthèse des latex spéciaux.

4. DOSAGE DES AMINES TERTIAIRES DANS LES TERPOLYMERES MAM/ABu/MADAME.

En milieu acide acétique, on neutralise les fonctions amines tertiaires du polymère par de l'acide perchlorique. La conductance de la solution de polymère est suivie au cours de l'addition de l'acide perchlorique titré (0.1 N).

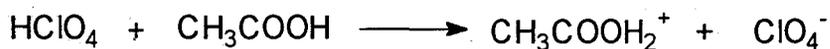
4.1. Préparation de l'acide perchlorique 0.1 N.

On mélange 8.5 ml d'acide perchlorique à 72 % avec 500 ml d'acide acétique glacial contenu dans une fiole jaugée de 1000 ml. On ajoute 20 ml d'anhydride acétique pur, puis on mélange intimement le contenu de la fiole. On complète à 1000 ml avec de l'acide acétique glacial et on laisse reposer une nuit pour s'assurer que la réaction de l'anhydride acétique avec l'eau est totale.

Le titre exact de la solution acétique de l'acide perchlorique est déterminé en conductimétrie par une solution étalon de carbonate de sodium dans l'acide acétique. Dans ce cas, la pesée du carbonate de sodium doit être exacte, ainsi que le volume de HClO_4 de départ.

4.2. Dosage du polymère.

La réaction du dosage est la suivante.



Des prises d'essai d'environ 1 gramme de terpolymère sont dissoutes dans un mélange de solvant de 50 cm³ au total (75% AcOEt et 25% CH₃COOH glacial). Le dosage conductimétrique est suivi à l'aide d'un conductimètre-résistivimètre.

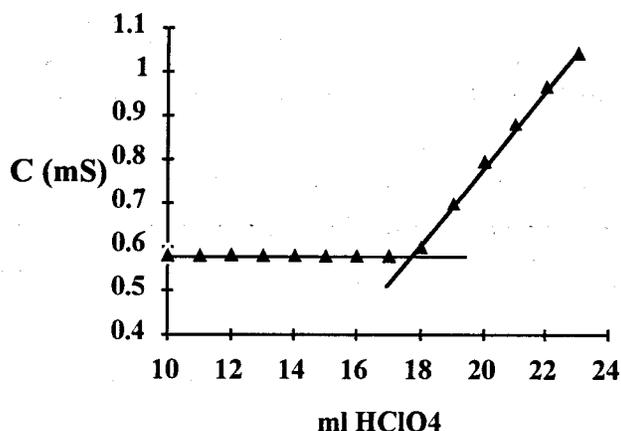


Figure 1. Exemple de dosage d'un terpolymère MAM/ABu/MADAME
Conductance C (mS) en fonction du volume de HClO₄ ajouté (ml)
 avec $m = 0.1153$ g, $C_a = 0.1153$ M et $V_{\text{éq}} = 17.7$ ml. D'où MADAME = 28.7 %
 massiques.

4.3. Résultats des dosages.

Formule utilisée :

$$\% \text{ mass. MADAME} = \frac{(C_{\text{HClO}_4} \times V_{\text{éq}} \times \text{PM}(\text{MADAME}))}{m \text{ terpolymère}} \times 100$$

avec C_{HClO_4} en mol.l^{-1} , $V_{\text{éq}}$ en l, $\text{PM} = 157 \text{ g.mol}^{-1}$ et m en g.

Le tableau suivant présente les analyses des terpolymères MAM/ABu/MADAME par conductimétrie et par analyse élémentaire.

m terpolymère (g)	C_{HClO_4} (mol.l^{-1})	$V_{\text{éq}} \text{HClO}_4$ (ml)	MADAME (% mass.)	Analyse élémentaire: MADAME (% mass.)
1.1150	0.1153	17.70	28.7	28.9
1.0646	0.1153	5.35	9.1	8.9
1.2906	0.1153	2.20	3.1	2.2

Tableau 5. Résultats des analyses par conductimétrie et analyse élémentaire des terpolymères MAM/ABu/MADAME.

5. MATERIEL UTILISÉ.

Les irradiations UV ont été effectuées avec une lampe au Xénon CANRAD-HANOVIA L 5 430 000 de 900 Watts utilisée sous 40 ampères et avec une lampe RMX BIOBLOCK 254 nm.

Le QUV est commercialisé par Q-PANEL. Les 8 tubes utilisés portent la

référence FS-40.

Lors des synthèses des terpolymères MAM/ABu/MADAME, nous avons utilisé une pompe péristaltique ISMATEC Mini-Micro 2/4 ou un Dosimat METROHM HERISAU E 412. Le dosage conductimétrique a été suivi à l'aide d'un conductimètre-résistivimètre. TACUSSEL type CDRV 62.

Les spectres UV ont été réalisés sur un SPECTROPHOTOMETER UVIKON 930 et les spectres RMN ont été effectués sur un appareil BRÜKER AM 300.

RAPPEL DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Les références bibliographiques ci-dessous sont extraites de chacun des quatre chapitres principaux de ce mémoire. Elles sont de ce fait regroupées en quatre parties distinctes.

CHAPITRE 1

- (1) HILL T. B., HILL D., US patent n° 3.320.198, DuPont de Nemours USA (1967).
- (2) TAGAKI M., YOSHIMURA T., YAMANO Y., US patent n° 0.355.032, National Starch and Chemical Corporation, Bridgewater-New Jersey-USA (1990).
- (3) LOUGNOT D. J., FOUASSIER J. P., Makromol. Chem., Makromol. Symp., 31, 41-62 (1990)
- (4) GUYOT A., CANSELL F., CAVAILLE J. Y., CHEVALIER Y., DOBLER F., CRAILLAT C., GUILLOT J., HENRY M., HIDALGO M., HOLL Y., LAMBLA M. MURA J. L., PEREZ J., PICHOT C., PITH T., RIESS J., RIOS L., J. Chim. Phys., 89, 745-797 (1992)
- (5) VAN TENT A., NIJENHUIS K. T., Progress in Organic Coatings, 20, 459-470 (1992)
- (6) PAPPAS P. S., "Photopolymerization", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, WILEY & Sons Ed., New-York, 11, 186-212 (1985)
- (7) PAPPAS P. S., "UV curing : Science and technology", vol. 2, Technology Marketing Corporation, Norwalk Connecticut USA (1985)
- (8) PAPPAS P. S., "UV curing : Science and technology", vol. 1, Technology Marketing Corporation, Norwalk Connecticut USA (1978)
- (9) TAZUKE S., "Photocrosslinking of polymers", Developments in Polymer Photochemistry - 3, ALLEN N. S. Ed., Applied Science Publishers London, 53-83 (1982)
- (10) KUHL J., Double liaison Chimie des peintures, 361, 29-33 (1985)
- (11) WATT W. R., "UV curing of epoxides by cationic polymerization", UV curing : science and technology, PAPPAS P. S. Ed., Norwalk Connecticut USA, vol. 2, 247-282 (1978)
- (12) CRIVELLO J. V., "Photoinitiated cationic polymerization", UV curing : science and technology, PAPPAS P. S. Ed., Technology Marketing Corporation, Norwalk Connecticut USA, vol. 1, 24-77 (1978)

- (13) McKEAN D. R., *J. Polym. Sci. Part A*, 29, 309-316 (1991)
- (14) TATE D. P., "Butadiene polymers", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, WILEY & Sons Ed., New-York, 2, 537-590 (1986)
- (15) ROUSSEAU P., Communication orale, JEPO XXI Saint-Léonard des Bois, 20-24 septembre 1993
- (16) BUSH R. W., *J. Rad. Curing*, 7 (2), 20 (1980)
- (17) GATECHAIR L. R., *J. Rad. Curing*, 10 (3), 4 (1983)
- (18) HUTCHISON J., LEDWITH A., *Polymer*, 14, 405-408 (1973)
- (19) PAPPAS P. S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 20, 2643 (1982)
- (20) MISEV L., *Radtech Asia 91*, 404-410 (1991)
- (21) DECKER C., MOUSSA K., *Radtech Asia 91*, 335-339 (1991)
- (22) ALLEN N. S., *Radtech Florence 90*, 253-268 (1990)
- (23) NOREN G. K., MURPHY E. J., *Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials : Science and Engineering*, 60, Spring 1989, Dallas Texas, 228-232 (1989)
- (24) BARTHOLOMEW R. F., *J. Chem. Soc. Section C*, 2342 (1971)
- (25) HAGEMAN H. J., *Makromol. Chem.*, 180, 2531 (1979)
- (26) POULIQUEN L., Thèse de doctorat, USTL Lille (1991)
- (27) EL ACHARI A., Thèse de doctorat, USTL Lille (1991)
- (28) RANBY B., *Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials : Science and Engineering*, 60, Spring 1989, Dallas Texas, 36-37 (1989)
- (29) SALAMON P. A., JACOBINE A. F., GLASER D. M., *Radtech 92 Boston*, 1, 239-250 (1992)
- (30) RUHLMANN D., FOUASSIER J. P., SCHNABEL W., *Eur. Polym. J.*, 28/3, 287-292 (1992)
- (31) WEHNER G., OHNGEMACH J., *Radtech Conference Proceedings 1991 Asia*, 423-426 (1991)
- (32) RUHLMANN D., FOUASSIER J. P., WIEDER F., *Eur. Polym. J.*, 28/12, 1577-1582 (1992)
- (33) CHANG C. H., WOSTRATZSKY D., MAR A., *Radtech Conference Proceedings 1990 North America Chicago 1*, 1-11 (1990)
- (34) RUHLMANN D., WIEDER F., FOUASSIER J. P., *Eur. Polym. J.*, 28/6, 591-599 (1992)
- (35) SINKA J. V., *Radtech Boston 92*, 1, 474-488 (1992)
- (36) DI BATTISTA P., LI BASSI G., CATTANEO M., *Radtech Conference Proceedings 1990 North America Chicago 1*, 12-17 (1990)
- (37) LOUGNOT D. J., FOUASSIER J. P., *J. Polym. Sci. Part A*, 26, 1021-1033 (1988)
- (38) GREEN P., *Radtech Conference Proceedings 1989 Europe Florence* (1989)
- (39) FOUASSIER J.-P., *Eur. Coat. J.*, 2, 96-107 (1989)
- (40) LOUGNOT D. J., TURCK C., FOUASSIER J. P., *Macromolecules*, 22, 108-116 (1989)

CHAPITRE 2

- (1) ORBAY M., LAIBLE R., DULOG G., *Makrom. Chem.* 183, 47-63 (1982)
- (2) TAMIKADO T., *J. Polym. Sci.*, 39, 203 (1959)
- (3) TAMIKADO T., *J. Polym. Sci.*, 43, 489-500 (1960)

- (4) ODIAN G., "Chain transfer", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 3, WILEY & Sons Ed., New-York, 288-290 (1985)
- (5) BANDRUP J., IMMERGUT E.H., "Polymer Handbook", third edition, WILEY & Sons Ed., New-York (1989)
- (6) ODIAN G., "Principles of polymerization", second edition, WILEY & Sons Ed., New-York, 227 (1981)
- (7) BLACKLEY D. C., "Latices", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, WILEY & Sons Ed., New-York, vol. 8, 647-677 (1985)
- (8) SUTTERLIN N., 27^e Symposium International sur les Macromolécules, Strasbourg 6-9 juillet 1981, vol. 1, 341-344 (1981)
- (9) SNUPAREK J., 27^e Symposium International sur les Macromolécules, Strasbourg 6-9 juillet 1981, vol. 1, 345-349 (1981)
- (10) GUILLOT J., Polym. Mat. Sci. Eng., A. C. S. Ed., vol. 64, 72-74 (1991)
- (11) DÖRR H., Eur. Coat. J., 7/8, 391-394 (1990)
- (12) PADGET J. C., "The formulation of water-based coatings. A polymer chemist view", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1-29 (1990)
- (13) OPPERMAN R. A., "Microbicides for water-based systems", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 120-130 (1990)
- (14) CLARKE D., "Foam control agents for surface coatings", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 243-255 (1990)
- (15) LUNDBERG D. J., GLASS J. E., Polym. Mat. Sci. Eng., San Fransisco 1992, A. C. S. Ed., 21-22 (1992)
- (16) KNOSPE M., SCHOLZ W., Eur. Coat. J., 5, 251-265 (1990)
- (17) KOBAYASHI T., KAGEYAMA H., IKEDA S., Polym. Mat. Sci. Eng., vol. 66, San Fransisco 1992, A. C. S. Ed., 72-74 (1992)
- (18) CLARKE J. B., "Pigment dispersing agents for water-based coatings", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 220-242 (1990)
- (19) WAMSER N., Eur. Coat. J., 12, 720-728 (1990)
- (20) WALKER K. R., "Role of coalescing aids in latex paints", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 90-105 (1990)
- (21) CRUZ E. P., Eur. Coat. J., 4, 204-215 (1991)
- (22) BIELEMAN J. H., "The application of urethane-based polymeric thickeners in aqueous coating systems", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 156-180 (1990)

CHAPITRE 3

- (1) TAZUKE S., "Photocrosslinking of polymers", Developments in polymer photochemistry - 3, ALLEN N. S. Ed., Applied Science Publishers, London, 53-83 (1982)
- (2) POULIQUEN L., Thèse de doctorat, USTL Lille (1991)
- (3) EL ACHARI A., Thèse de doctorat, USTL Lille (1991)
- (4) SCHUE F., SERRE B., MONTGINOUL C., GIRAL L., L'Actualité

- Chimique, 27-40, Novembre (1985)
- (5) WILLIAMS J. L. R., Pure and Appl. Chem., 49, 523 (1977)
 - (6) REICHMANIS E., Polym. Mat. Sci. Eng., San Fransisco, A. C. S. Ed., 36-37, 66 (1992)
 - (7) MURPHY E. J., SULLIVAN M. J., Radtech Boston 1992, 1, 68-76 (1992)
 - (8) PAPE M., Pure and Appl. Chem., 41, 535 (1975)
 - (9) REISER A., Photogr. Sci. Eng., 23 (3), 144 (1979)
 - (10) TSUDA M., J. Polym. Sci. Part A-1, 2, 2907 (1964)
 - (11) ODIAN G., "Chain transfer", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, WILEY & Sons Ed., New-York, vol. 3, 288-290 (1985)
 - (12) STOCKMAYER W. H., J. Chem. Phys., 12, 125 (1944)
 - (13) REISER A., J. Chim. Phys., 77, 6, 469-481 (1980)
 - (14) REISER A., EGERTON P. L., Macromolecules, 12, 4, 670-673 (1979)
 - (15) REISER A., Trans. Faraday Soc., 67, 2389 (1971)
 - (16) GOUPY J., "La méthode des plans d'expériences", DUNOD Ed. (1988)
 - (17) CHAPOUILLE, "Planification et analyse des expériences", MASSON Ed. (1973)
 - (18) BOX G. E. P., "Statistics for experimenters", WILEY & Sons Ed. (1978)
 - (19) MATHIEU D., "Méthodologie de la recherche expérimentale, Matrices d'expériences factorielles", Polycopié du L. P. R. A. I., Aix en Provence
 - (20) FOUASSIER J. P., LOUGNOT D. J., Polym. Chem., 3, 79-95 (1983)
 - (21) LOUGNOT D. J., Makromol. Chem., Makromol. Symp., 31, 41-62 (1990)
 - (22) GATECHAIR L. R., "Weathering of UV cured coatings", UV curing : Science and technology, Vol. 2, PAPPAS P. S. Ed., Technology Marketing Corporation, Norwalk Connecticut USA, 283-324 (1985)
 - (23) ALLEN N. S., ROBINSON P. J., CLANCY R., WHITE N. J., "Photo-oxidative stability and photoyellowing of Electron Beam and UV cured multifunctional amine terminated diacrylates", Radiation curing of polymeric materials, HOYLE C. E. and KINSTLE J. F. Ed., Washington, 346-360 (1990)
 - (24) ALLEN N. S., LO C. K., SALIM M. S., Radtech Florence 1990, 253-268 (1990)
 - (25) BAMFORD C. H., "Radical polymerization", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, WILEY & Sons Ed., New-York, vol. 13, 828-832 (1985)
 - (26) MUROV S. L., CARMICHAEL I., HUG G L., "Diffusion-controlled rate constants", Handbook of photochemistry, DEKKER M. Ed, New-York, 207-208 (1993)
 - (27) BOTTOM R. A., Polym. Photochem., 6, 59-70 (1985)
 - (28) ALLEN N. S., HOWELLS E. M., LAM E., CATALINA F., GREEN P. S., Eur. Pol. J., 24/6, 591-593 (1988)
 - (29) HUTCHISON J., LEDWITH A., Polymer, 14, 405-408 (1973)
 - (30) LAM A. C., SCHECHTER R. S., J. Colloid Interface Sci., 120/1, 56-63 (1987)
 - (31) LAM A. C., SCHECHTER R. S., J. Colloid Interface Sci., 120/1, 42-55 (1987)

- (32) LAM A. C., FALK N. A., SCHECHTER R. S., *J. Colloid Interface Sci.*, 120/1, 30-41 (1987)
- (33) LAM A. C., SCHECHTER R. S., *J. Colloid Interface Sci.*, 146/1, 206-214, (1987)
- (34) FOUASSIER J. P., RIVIERE D., *Polym. Chem.*, 3, 29-45 (1983)
- (35) EVANSON K. W., THORSTENSON T. A., URBAN M. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2297-2307 (1991)
- (36) THORSTENSON T. A., URBAN M. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1381-1386 (1993)
- (37) THORSTENSON T. A., URBAN M. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1387-1393 (1993)
- (38) THORSTENSON T. A., URBAN M. W., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, Fall Meeting Chicago, A. C. S. Ed., 192-193 (1993)
- (39) TUNG Y. S., FINA L. J., GAO T., ROSEN M. J., VALENTINI J. E., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 65, A. C. S. Ed., 308-310 (1991)
- (40) VANDERHOFF J. W., *Chemical Engineering Science*, 48/2, 203-217 (1993)
- (41) SLOMKOWSKI S., MIKSA B., 34th IUPAC International Symposium on Macromolecules, réf.G-SL10, Prague 13-18 July 1992
- (42) KAST H., *Makromol. Chem., Suppl.* 10/11, 447-461 (1985)
- (43) CHEN S. H., LEE D., CHANG S. L., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, Washington 1992, A. C. S. Ed., 67, 432-433 (1992)
- (44) KIM K. D., SPERLING L. H., KLEIN A., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, Washington 1992, A. C. S. Ed., 67, 434-435 (1992)
- (45) YOO J. N., SPERLING L. H., KLEIN A., *Macromolecules*, 23, 3962-3967 (1990)
- (46) YOO J. N., SPERLING L. H., KLEIN A., *Macromolecules*, 24, 2868-2876 (1991)
- (47) MISAWA H., SASAKI K., KOSHIOKA M., KITAMURA N., MASUHARA H., *Macromolecules*, 26, 282-286 (1993)
- (48) MOON M., CROLL S. G., *Polymer Preprints*, 32/2, June 1991
- (49) NIU B. J., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, Fall Meeting Chicago, A. C. S. Ed., 196-197 (1993)
- (50) KUNKEL J. P., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, Fall Meeting Chicago, A. C. S. Ed., 194-195 (1993)
- (51) HANRAHAN M. J., *Radtech Chicago*, 1, 249-256 (1990)
- (52) GUTHRIE J., *Polym. Bull.*, 15, 51-58 (1986)
- (53) GATECHAIR L., JEGANATHAN M. B., OTTERBURN M. S., WOODS J., *Proceedings of A. C. S.*, Spring meeting (1989)
- (54) HANRAHAN M. J., *Lectures at photochemistry and photopolymerization seminar held at the Center for Photochemical Sciences, at Bowling Green University, January 8-10 (1990)*

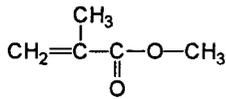
CHAPITRE 4

- (1) PEETERS S., PHILIPS M., LOUTZ J. M., *Radtech 1990 Chicago*, vol. 1 (1990)
- (2) GATECHAIR L. R., "Weathering of UV cured coatings", UV curing :

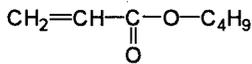
- Science and technology, vol. 2, PAPPAS P. S. Ed., Technology Marketing Corporation, Norwalk USA, 283-324 (1985)
- (3) AMERICAN NATIONAL STANDARD, Annual Book of ASTM Standards Part 41 (1977)
 - (4) HILL T. B., HILL D., patent n° 3.320.198, DuPont de Nemours USA (1967)
 - (5) TAGAKI M., YOSHIMURA T., YAMANO Y., patent n° 0.355.032, National Starch and Chemical Corporation, Bridgewater-New Jersey-USA (1990)
 - (6) WEHNER G., OHNGEMACH J., Radtech Conference Proceedings Asia, 423-426 (1991)
 - (7) LOUGNOT D. J., FOUASSIER J. P., J. Polym. Sci. Part A, 26, 1021-1033 (1988)
 - (8) FOUASSIER J. P., Eur. Coat. J., 2, 96-107 (1989)
 - (9) BOTTOM R. A., Polym. Photochem., 6, 59-70 (1985)
 - (10) ALLEN N. S., ROBINSON P. J., CLANCY R., WHITE N. J., "Photo-oxidative stability and photoyellowing of Electron Beam and UV cured multifunctional amine terminated diacrylates", Radiation curing of polymeric materials, HOYLE C. E. and KINSTLE J. F. Ed., Washington, 346-360 (1990)
 - (11) ALLEN N. S., LO C. K., SALIM M. S., Radtech Florence 1990, 253-268 (1990)
 - (12) GREEN P., Radtech Conference Proceedings Europe Florence (1989)
 - (13) PADGET J. C., "The formulation of water-based coatings. A polymer chemist view", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1-29 (1990)
 - (14) OPPERMAN R. A., "Microbicides for water-based systems", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 120-130 (1990)
 - (15) CLARKE D., "Foam control agents for surface coatings", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 243-255 (1990)
 - (16) LUNDBERG D. J., GLASS J. E., Polym. Mat. Sci. Eng., San Fransisco 1992, A. C. S. Ed., 21-22 (1992)
 - (17) KNOSPE M., SCHOLZ W., Eur. Coat. J., 5, 251-265 (1990)
 - (18) KOBAYASHI T., KAGEYAMA H., IKEDA S., Polym. Mat. Sci. Eng., vol. 66, San Fransisco 1992, A. C. S. Ed., 72-74 (1992)
 - (19) CLARKE J. B., "Pigment dispersing agents for water-based coatings", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 220-242 (1990)
 - (20) WAMSER N., Eur. Coat. J., 12, 720-728 (1990)
 - (21) WALKER K. R., "Role of coalescing aids in latex paints", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 90-105 (1990)
 - (22) CRUZ E. P., Eur. Coat. J., 4, 204-215 (1991)
 - (23) BIELEMAN J. H., "The application of urethane-based polymeric thickeners in aqueous coating systems", Additives for water-based coatings, KARSA D. R. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 156-180 (1990)

Rappel des références bibliographiques.

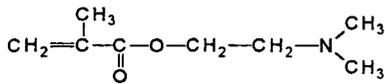
- (24) DÖRR H., Eur. Coat. J., 7-8, 391-394 (1990)
- (25) TURNER G. A., "Introduction to paint chemistry and principles of paint technology", CHAPMAN & HALL Ed., London, 138-153 (1984)
- (26) MORGANS W. M., "Outlines of paint technology", ARNOLD E. Ed., London, 339-351 (1990)
- (27) GOUPY J., "La méthode des plans d'expériences", DUNOD Ed. (1988)
- (28) CHAPOUILLE, "Planification et analyse des expériences", MASSON Ed. (1973)
- (29) BOX G. E. P., "Statistics for experimenters", WILEY & Sons Ed. (1978)
- (30) MATHIEU D., "Méthodologie de la recherche expérimentale, Matrices d'expériences factorielles", Polycopié du L. P. R. A. I., Aix en Provence



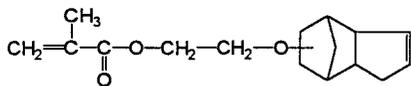
MAM



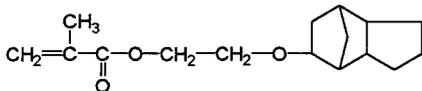
ABu



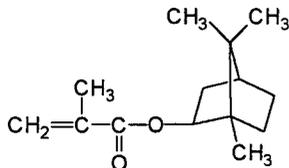
MADAME



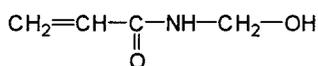
DCPOEMA



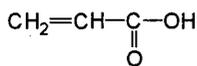
DCPOEMA hydrogéné



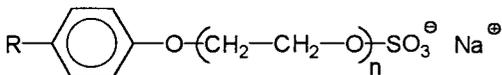
ISOBORMA



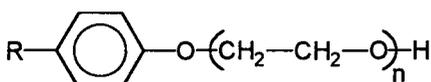
NMA



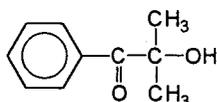
AA



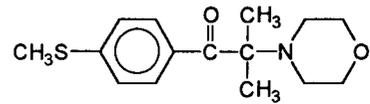
NOS n



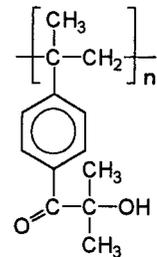
HV n



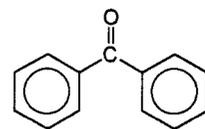
DAROCUR 1173



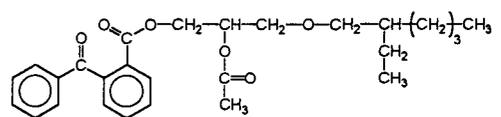
IRGACURE 907



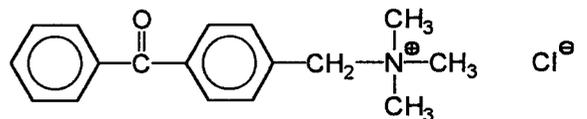
ESACURE KIP WATER EMULSION (n=2)



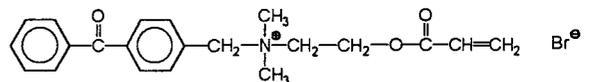
BENZOPHENONE



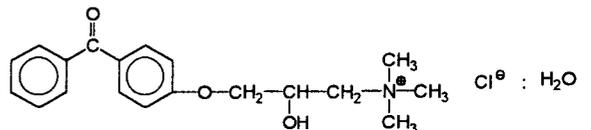
EHGE-BBA



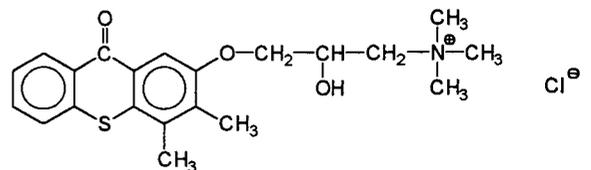
BTC



ABQ



BPQ



QTX