

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité Chimie Organique et Macromoléculaire

par

COLETTE PATACZ

ETUDE CINÉTIQUE DE LA POLYMERISATION DE MONOMÈRES ACRYLIQUES SOUS FAISCEAU D'ÉLECTRONS : APPROCHE ANALYTIQUE ET REACTIVITÉS COMPARÉES

Soutenue le 11 Décembre 1996 devant la commission d'examen.

Membres du jury :

J.-L. Gardette
F. Schué
M. Morcellet
W. Demarteau
X. Coqueret

rapporteur
rapporteur
examineur
examineur
examineur

*Une pensée particulière pour ma mère et pour Sylvain
sans qui ces derniers mois auraient paru insurmontables.*

*Ce manuscrit est dédié à la mémoire de mon père, Jean PATACZ,
disparu si rapidement ce 8 Juillet 1996 entouré de ceux qui l'aimaient.
Cinq mois déjà ...*

Table des Matières

Table des matières	5
Remerciements	11
Aperçu du sujet et démarche	13
1 - Le bombardement électronique	16
2 - Les techniques d'analyse	18
3 - La démarche de l'étude	19
3.1 Le pourquoi de l'étude	19
3.2 La démarche pas à pas	19
CHAPITRE 1. Mise en place du sujet / démarche	21
1 - Les traitements sous UV et sous EB	25
1.1 Bref historique	26
1.1.1 Les lampes UV	26
1.1.2 Les accélérateurs EB	26
1.2 La polymérisation réticulante en EB, en parallèle avec l'UV	27
1.2.1 Les avantages et inconvénients des traitements sous EB et sous UV	27
1.2.1.1 Avantages des traitements sous radiations ionisantes	28
1.2.1.2 Inconvénients des traitements sous radiations ionisantes	29
1.2.2 Aspect économique	29
1.3 Les formulations traitées	30
1.3.1 Les époxydes cycloaliphatiques	31
1.3.2 Les polyesters insaturés dilués dans le styrène (insaturations maléïques et fumariques)	31
1.3.3 Les thiol-ène	32

1.3.4 Les acrylates	32
1.4 Aspects applicatifs	33
1.4.1 Les adhésifs	34
1.4.2 Les encres	34
1.4.3 Les peintures et revêtements	35
1.4.4 L'électronique	36
2 - Les interactions entre radiation et systèmes polymérisables	38
2.1 Principes	38
2.2 Aspect énergétique des rayonnements	38
2.3 Les différents types de radiations ionisantes	39
2.3.1 Les grandeurs à définir	40
2.3.1.1 La dose absorbée	40
2.3.1.2 Le débit de dose	42
2.3.1.3 Les rendements chimiques de polymérisation ou "valeurs G"	44
2.3.2 Les radiations de photons	45
2.3.2.1 L'absorption photoélectrique	45
2.3.2.2 La dispersion de Compton	47
2.3.2.3 La production de paires	48
2.3.3 Les rayonnements corpusculaires	49
2.3.3.1 Ionisation et excitation	49
2.3.3.2 Pouvoir d'arrêt et transfert d'énergie linéaire	53
2.4 Les processus chimiques intervenant dans les polymères	56
3 - Bilan des connaissances des mécanismes UV	58
3.1 Aspects mécanistiques	58
3.1.1 Schéma réactionnel simplifié et cinétiques de photopolymérisation	59
3.1.2 Problèmes spécifiques aux polymérisations réticulantes en chaîne de radicaux libres	60
3.1.2.1 Effet TROMMSDORFF ou auto-accélération	61
3.1.2.2 Conversion incomplète des groupements réactifs due à la vitrification	61
3.1.2.3 Changements des rapports de réactivité avec la conversion et durée de vie des radicaux	64
3.2 Mécanismes de diffusion de l'oxygène et transfert d'hydrogène	67
3.3 Méthodes analytiques	70
4 - Où en est-on en EB pour les systèmes acryliques ?	72
4.1 Vieillessement des revêtements durcis sous EB	72
4.2 Propriétés mécaniques et viscoélastiques des revêtements durcis sous EB	74

4.2.1 Influence de la dose	74
4.2.1.1 Étude de la post-polymérisation	74
4.2.1.2 Étude de l'élongation et de la tension de rupture	75
4.2.1.3 Étude du module de flexion et de la fraction de gel	75
4.2.1.4 Étude de la résistance au solvant et de la dureté	76
4.2.2 Influence du voltage de l'accélérateur d'électrons et de l'oxygène	76
4.2.3 Influence de la température de transition vitreuse	76
4.2.4 Influence de la fonctionnalité du diluant	76
4.2.5 Influence d'un ajout d'additifs	77
4.3 Analyses chromatographiques et spectroscopiques	77
4.3.1 Spectroscopie Infrarouge	78
4.3.2 Résonance Magnétique Nucléaire	78
4.3.3 Chromatographie	78
5 - Conclusion et Définition des objectifs	81
CHAPITRE 2. Réactifs et méthodes d'analyse	83
1 - La chimie des acrylates	86
1.1 Les formulations acryliques	86
1.1.1 Les oligomères	86
1.1.1.1 Les oligomères polyester-acryliques	87
1.1.1.2 Les oligomères uréthane-acryliques	88
1.1.1.3 Les oligomères époxy-acryliques	89
1.1.1.4 Les oligomères polyéther-acryliques	90
1.1.1.5 Les oligomères esters acryliques et méthacryliques	91
1.1.2 Les acrylates multifonctionnels (réticulants)	92
1.1.2.1 Les monomères difonctionnels	93
1.1.2.2 Les monomères trifonctionnels	95
1.1.2.3 Autres monomères multifonctionnels	95
1.1.3 Les diluants monofonctionnels	96
1.1.3.1 Les monomères monofonctionnels acryliques	96
1.1.3.2 Les monomères vinyliques	98
1.2 Propriétés de divers composés	99
1.3 Les formulations utilisées	101
2 - Les méthodes d'analyse	104
2.1 La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier	104
2.1.1 Réflexion diffuse classique	104
2.1.1.1 Réflexion diffuse et réflexion spéculaire	106
2.1.1.2 Distorsions spectrales causées par la réflexion spéculaire et remèdes	107
2.1.1.3 Mesures quantitatives par la réflexion diffuse - Loi	

de Kubelka-Munk	108
2.1.2 Transmission	110
2.1.3 Calculs des conversions	110
2.2 La Chromatographie Liquide Haute Performance	111
2.3 La Chromatographie de Perméation de Gel	112
CHAPITRE 3. Étude par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de Polyuréthanes Acryliques traités sous faisceau d'électrons	113
1 - La problématique	116
2 - La mise au point des analyses	118
2.1 La technique de grattage	118
2.1.1 Le principe	119
2.1.2 Analyse du papier de verre choisi	119
2.1.3 Effet du recouvrement par du NaCl	120
2.1.4 Effets du gain	121
2.2 Composition des formulations étudiées	123
2.3 Exploitation des spectres	123
2.3.1 Identification des bandes	123
2.3.2 Calcul des avancements de polymérisation	127
2.4 Etude de la reproductibilité des traitements sous EB	129
2.4.1 Détermination du temps d'inertisation	129
2.4.2 Reproductibilité des conversions	130
2.5 Analyse des revêtements dans la profondeur	130
2.5.1 Préparation des échantillons	131
2.5.2 Analyses des échantillons	133
2.5.2.1 Discussion sur le grattage proprement dit	133
2.5.2.2 Spectres obtenus par la méthode de grattage	133
2.5.3 Gradients de polymérisation	134
2.6 Reconstitution des cinétiques par transmission	135
2.6.1 Préparation des échantillons	136
2.6.1.1 Mode opératoire	136
2.6.1.2 Les incréments de dose appliqués	136
2.6.2 Spectres obtenus en transmission	136
2.6.3 Effets des incréments de dose	137
3 - Application à l'étude de quelques cinétiques	139
3.1 Effets du prépolymère	139
3.2 Effets du diluant réactif	140
3.3 Effets du débit de dose	142

4 - Conclusions	147
CHAPITRE 4. Comparaison des cinétiques de polymérisation de monomères acryliques en parallèle sous UV et sous EB	149
1 - Préparation des monomères	153
2 - Traitement sous Bombardement Électronique	158
2.1 Spectres obtenus lors de la polymérisation des monomères	158
2.2 Avancements de la polymérisation des monomères obtenus sous bombardement électronique	161
3 - Traitement sous rayonnement Ultraviolet	164
3.1 Préparation des échantillons	164
3.1.1 Ajout d'un amorceur	164
3.1.2 Ajout d'une deuxième face de NaCl	165
3.2 Expériences sous rayonnement UV à l'aide du Minicure	165
3.3 Expériences sous rayonnement UV à l'aide de la lampe Hanovia	168
3.4 Cinétiques établies par spectroscopie Infrarouge en temps réel	170
4 - Discussion des résultats de la polymérisation des monomères TPGDA et HDDA sous EB et sous UV	174
5 - Conclusions	175
CHAPITRE 5. Polymérisation de l'ABu	177
1 - Sensibilisation de la polymérisation radicalaire amorcée par les rayonnements ionisants	180
1.1 Principes de sensibilisation des polymérisations amorcées sous rayonnements	180
1.1.1 Sensibilisation par effet physique	180
1.1.2 Sensibilisation par effet chimique	181
1.2 Analyse par spectroscopie IRTF de la conversion de l'Acrylate de Butyle	182
1.2.1 Polymérisation de l'ABu seul	182

1.2.2 Polymérisation de l'ABu avec ajout d'éther linéaire ou ramifié ou de thioéther	183
1.2.3 Polymérisation de l'ABu avec des halogénures de butyle	184
1.2.4 Polymérisation de l'ABu avec ajout de butanol	185
1.3 Discussions des résultats obtenus	186
2 - Obtention d'échantillons d'ABu polymérisé	190
2.1 Préparation des échantillons	190
2.2 Suivi cinétique de la polymérisation de l'Acrylate de Butyle par HPLC	191
2.2.1 Mise en place du protocole d'analyse	191
2.2.1.1 Préparation de l'analyse par HPLC	192
2.2.1.2 Récupération des échantillons pour l'injection	194
2.2.2 Conversion de l'ABu sous bombardement électronique	195
2.3 La chromatographie de perméation de gel	196
3 - Conclusions	199
Conclusion générale	201
Bibliographie	207

Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu Monsieur le Professeur Xavier Coqueret de m'avoir accueillie au sein de son équipe de recherche. Il a durant quatre ans, d'abord en D.E.A. puis en thèse, suivi avec intérêt le déroulement de mes travaux. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour la disponibilité dont il a fait preuve.

En second lieu, je tiens à faire part de ma reconnaissance à Monsieur J.-L. Gardette, Directeur de Recherche au C.N.R.S. à Aubière, et à Monsieur le Professeur F. Schué, de l'Université de Montpellier, qui ont accepté de juger ce document en tant que rapporteurs.

Merci également à Monsieur W. Demarteau, Conseiller de Recherche chez UCB, d'avoir accepté de faire le déplacement de Drogenbos pour participer à mon jury de thèse.

Enfin, je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur Michel Morcellet, de l'IUT A de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse.

Je suis également très reconnaissante à Monsieur U. Maschke, Chargé de Recherche au CNRS pour sa contribution à la réalisation des expériences sous bombardement électronique et à Monsieur Ch. Decker, Directeur de Recherche au CNRS d'avoir réalisé les expériences de cinétiques RTIR à Mulhouse.

Finalement, je ne peux oublier de remercier ici toutes les personnes que j'ai cotoyées au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire durant ces quatre années. Je ne citerai personne en particulier car il me faudrait plus de place pour tous vous remercier. Je crois que chacun a apporté sa part à la chaleureuse ambiance qui régnait dans ces murs. Ne changez jamais. Merci à tous.

Aperçu du sujet et démarche

Cette étude s'articule autour de deux axes principaux :

- la polymérisation réticulante de systèmes acryliques sous Bombardement Électronique (EB),
- l'adaptation de techniques d'analyses à l'étude du comportement cinétique des composés traités.

Les formulations acryliques prennent une place de plus en plus importante dans le marché des revêtements séchables sous rayonnement. Notre objectif est la mise au point de méthodes analytiques et spectroscopiques permettant l'investigation des cinétiques de polymérisation de ces composés traités sous faisceau d'électrons.

Pour polymériser les formulations, nous disposons au laboratoire d'un accélérateur d'électrons à 175 kV : le modèle CB150 Electrocurtain® de la société Energy Sciences Inc.

Pour étudier les films obtenus, plusieurs outils sont à notre disposition : la Chromatographie de Perméation de Gel (GPC), la Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC), et surtout la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

1 - *Le bombardement électronique*

Les faisceaux d'électrons (*Electron Beam* ou EB) constituent une classe très particulière de rayonnement ionisant, produit sans isotope radioactif. Les électrons sont accélérés par des générateurs dont la technologie est de conception assez classique.

L'utilisation du bombardement électronique dans les lignes de production industrielle s'est développée depuis plus de vingt ans, sans qu'apparaisse un procédé de production dominant, plus spécialement adapté à la technique. Le secteur de traitement des surfaces et des films minces regroupe l'essentiel des nouveaux procédés mis au point. Plus de 60% des générateurs en fonction accélèrent des faisceaux de basse énergie (moins de 300 keV), pour traiter des couches minces de matière.

D'autres applications nécessitent des tensions d'accélération plus importantes. L'effet recherché ne concerne plus directement la transformation chimique d'un matériau, mais la stérilisation de matériels, la conservation de produits alimentaires, le traitement d'effluents gazeux ou liquides.

Les générateurs se caractérisent par l'accélération qu'ils transmettent aux électrons émis par la cathode, par la puissance qu'ils délivrent sous forme de rayonnement et par la largeur de la chambre d'irradiation.

L'accélération (ou l'énergie) des électrons détermine la profondeur de pénétration. Avec quelques centaines de keV, le traitement d'une matière de densité unité peut se faire à peu près uniformément sur une profondeur allant de 50 à 300 μm .

La puissance de l'appareil conditionnera l'énergie minimale à fournir (ou dose de rayonnement efficace) et la vitesse de défilement de l'échantillon dans la chambre, pour obtenir l'effet désiré.

Quelques applications industrielles rendent compte des avantages de la technique du bombardement électronique en les reliant aux caractéristiques physiques et chimiques de l'interaction rayonnement - matière :

- Pour les encres et les revêtements séchables par polymérisation réticulante de formulation à 100% de composants réactifs, le rayonnement EB présente plusieurs avantages : absence de photoamorceur, conversion plus élevée des diluants réactifs et réticulation plus dense des films même en présence de charges, et meilleur accrochage sur le substrat (ou sur un primaire d'adhérence). Ces revêtements présentent de meilleures propriétés : moindre toxicité, meilleure tenue au vieillissement, propriétés mécaniques modulables. Chimiquement, le mécanisme de l'amorçage, les effets de la dose et de la température sur la polymérisation, et l'influence des réactions de réticulation sur les propriétés mécaniques, représentent autant de sujets d'études fondamentales à approfondir pour résoudre les problèmes conditionnant le développement industriel de certaines applications.

- Un second secteur en développement est celui de la radioréticulation de polymères thermoplastiques (gainés de fils électriques, films thermorétractables), de complexes multicouches, et de revêtements anti-adhérents. La maîtrise des propriétés physiques et mécaniques par la nature et les conditions du traitement réalisé, constitue un objectif majeur nécessitant une bonne compréhension des mécanismes, des transformations et de leurs effets sur les structures.

2 - Les techniques d'analyse

La Chromatographie de Perméation de Gel ou GPC est une technique couramment employée dans le domaine des polymères. Elle s'utilise pour déterminer la distribution en masses moléculaires et les masses moyennes des macromolécules formées.

Elle présente bien entendu de nombreuses limites (méthode relative nécessitant un étalonnage, attribution de masses moléculaires apparentes aux macromolécules ramifiées...), toutefois, la facilité et la rapidité de mise en oeuvre en font une méthode analytique de choix pour les polyméristes.

La Chromatographie Liquide Haute Performance ou HPLC est une technique assez pratique pour la détermination des vitesses de polymérisation (R_p). On détermine en fait la vitesse de disparition du monomère consommé pendant la polymérisation. Les échantillons polymérisés sont soumis à une extraction dans un solvant choisi, puis l'extrait recueilli est injecté en HPLC pour analyser la quantité de monomère n'ayant pas réagi.

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ou IRTF est un outil de choix pour l'analyse des surfaces et des films minces. Le spectromètre "System 2000 FT-IR" de la société PERKIN-ELMER a été acquis dans le but d'étudier des films modifiés chimiquement sous l'effet du bombardement électronique.

La haute sensibilité des spectromètres IRTF a permis de développer de nombreuses techniques très puissantes. Nous pouvons citer :

les méthodes de réflexion :

- A.T.R. (Attenuated Total Reflection),
- R.A.S (Reflection/Absorption Spectroscopy),
- D.R.I.F.T. (Diffuse Reflectance Spectroscopy),
- S.E.W. (Surface Electromagnetic Wave),
- Ellipsométrie Infrarouge.

la spectroscopie d'émission,

la spectroscopie photoacoustique (P.A.S.).

3 - La démarche de l'étude

3.1 Le pourquoi de l'étude

L'analyse de la littérature montre que peu d'informations sont disponibles sur les cinétiques de polymérisation des formulations traitées sous faisceau d'électrons.

Dans le secteur voisin de la polymérisation sous rayonnement UV, on peut lire de nombreux auteurs qui ont étudié l'influence de différents paramètres tels que l'inhibition par l'oxygène, la température de gel, l'ajout de charges, la présence d'hétéroatomes, la nature de l'amorceur, ...

Des analyses cinétiques poussées ont également été menées.

Peu d'articles portent sur les aspects les plus fondamentaux de la polymérisation réticulante sous bombardement électronique. Les recherches bibliographiques menées pour démarrer cette étude, nous ont donné de nombreuses références de brevets japonais (écrits en japonais), et beaucoup d'articles traitant des propriétés comparées des revêtements obtenus.

3.2 La démarche pas à pas

Notre démarche est donc la suivante :

⇒ Dans un premier temps, nous présenterons dans ce mémoire une étude comparée des traitements sous UV et sous EB.

L'exposé bibliographique se poursuit par les définitions de différents paramètres d'irradiation à connaître pour une bonne compréhension. Nous avons défini des grandeurs telles que la dose, le débit de dose, le rendement radiochimique de polymérisation.

Nous avons également fait le bilan des photopolymérisations UV en présentant les mécanismes, les cinétiques et quelques problèmes spécifiques liés aux polymérisations réticulantes en chaîne de radicaux libres.

Les méthodes analytiques les plus couramment utilisées seront répertoriées, comme la spectroscopie RTIR ("Real Time Infrared Spectroscopy"), la photocalorimétrie, ...

Cela nous permettra de faire le point sur les recherches effectuées à propos des traitements sous EB, et sur les lacunes en ce qui concerne les connaissances des cinétiques et des mécanismes.

⇒ Nous ferons ensuite quelques rappels sur la chimie des systèmes acryliques, et sur les techniques d'analyses chromatographiques et spectroscopiques spécifiques que nous avons utilisées pour étudier les revêtements.

⇒ La première partie de nos travaux expérimentaux a eu pour objet l'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de formulations à base de polyuréthanes acryliques di- et trifonctionnels, soumises au traitement sous bombardement électronique.

Nous avons tracé les profils de polymérisation en profondeur de nos films, puis établi une méthode de reconstitution de cinétiques, et enfin étudié les effets de quelques paramètres : fonctionnalité du prépolymère, nature du diluant et débit de dose.

⇒ La seconde partie regroupe des recherches faites autour des mécanismes de polymérisation de deux composés difonctionnels couramment utilisés comme diluant dans les formulations acryliques : le Di-Acrylate d'Hexane 1,6- Diol ou HDDA et le Di-Acrylate de TriPropylène Glycol ou TPGDA.

Les cinétiques sous rayonnement UV et EB sont étudiées en transmission par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, et une étude complémentaire par RTIR est présentée.

⇒ Une dernière partie traite de la polymérisation sous EB d'un monomère acrylate monofonctionnel : l'Acrylate de n-Butyle (ABu).

CHAPITRE 1.

Mise en place du sujet / démarche

Le succès rencontré par les systèmes séchables sous rayonnements est lié à leurs qualités intéressantes pour les formulateurs [1] :

- Compositions à 100% réactives (pas de solvants volatils),
- Optimisation de l'énergie par comparaison au séchage thermique conventionnel,
- Formulation aisée,
- Propriétés supérieures à celles obtenues par les méthodes conventionnelles,
- Viscosité variable, adaptable aux applications particulières.

Les domaines d'applications sont en expansion constante, ils comprennent les revêtements sur plastiques, métaux, fils de fer, textiles, bois, papiers, les stratifiés, les résists, les encres, les adhésifs et la chimie pour l'électronique.

Selon la viscosité des systèmes, la résine est appliquée de différentes façons : à l'aide de rouleaux d'enduction, par trempage dans un bain, par pulvérisation ou au pinceau.

Ce premier chapitre va nous permettre de faire un bilan de ce qui se passe dans le domaine des revêtements traités sous rayonnement UV ou sous faisceau d'électrons accélérés.

⇒ Nous commencerons par détailler les traitements sous UV et sous EB, en établissant constamment un parallèle entre les deux techniques.

⇒ Nous définirons ensuite quelques grandeurs indispensables à connaître pour aborder le vaste sujet que représente le bombardement électronique et nous détaillerons les mécanismes intervenant dans les radiations ionisantes.

⇒ Nous ferons un bilan des mécanismes UV et des méthodes appliquées à la compréhension de ces mécanismes.

⇒ Enfin nous dresserons un état des lieux des connaissances acquises et des techniques utilisées dans le domaine des traitements sous Bombardement Électronique.

Dans un premier temps, présentons de façon très générale le domaine des traitements sous UV et sous bombardement électronique.

1 - Les traitements sous UV et sous EB

La réduction des besoins énergétiques, l'élimination des émissions de solvants dans l'atmosphère, et la réduction de l'emprise au sol des installations sont trois des facteurs responsables du remplacement du séchage thermique par le séchage sous radiations [2, 3].

Parmi les avantages, citons encore : l'absence d'inhibition par l'air, la toxicité et les manipulations dangereuses réduites, et la possibilité de sécher des sections assez épaisses. Ce dernier point est illustré Figure 1, pour des systèmes pigmentés ou non, traités sous rayonnement UV ou sous faisceau d'électrons.

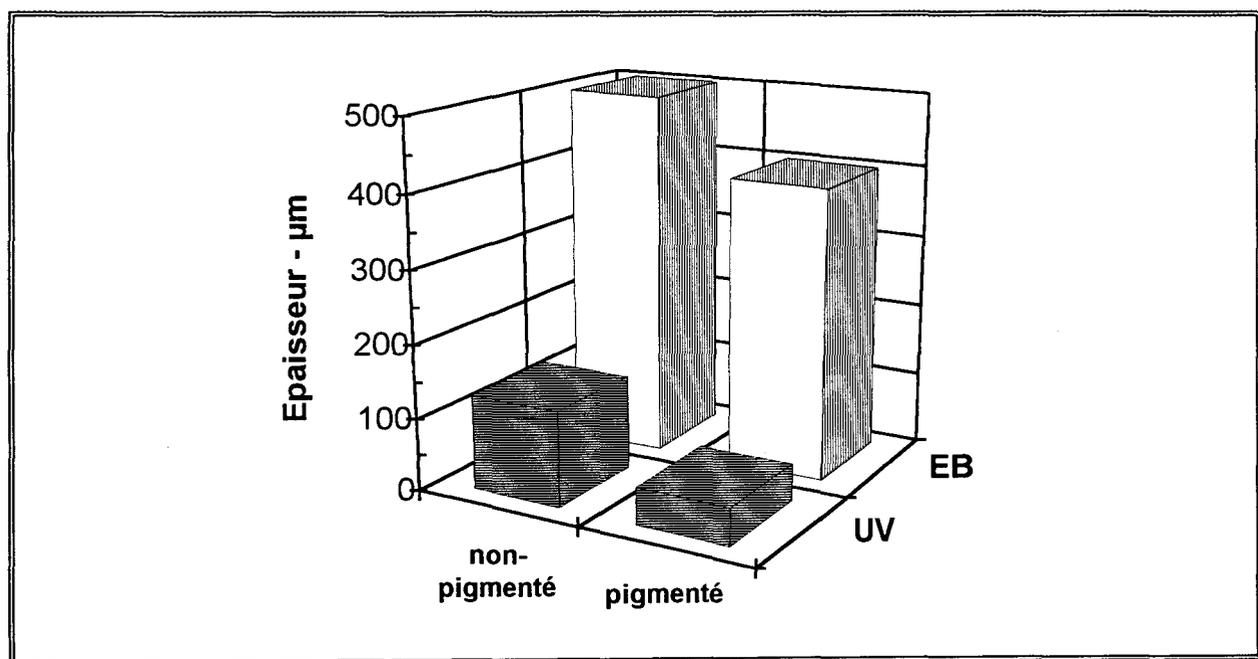


Figure 1 . Représentation des épaisseurs traitées sous rayonnement UV et sous bombardement électronique pour des systèmes pigmentés ou non.

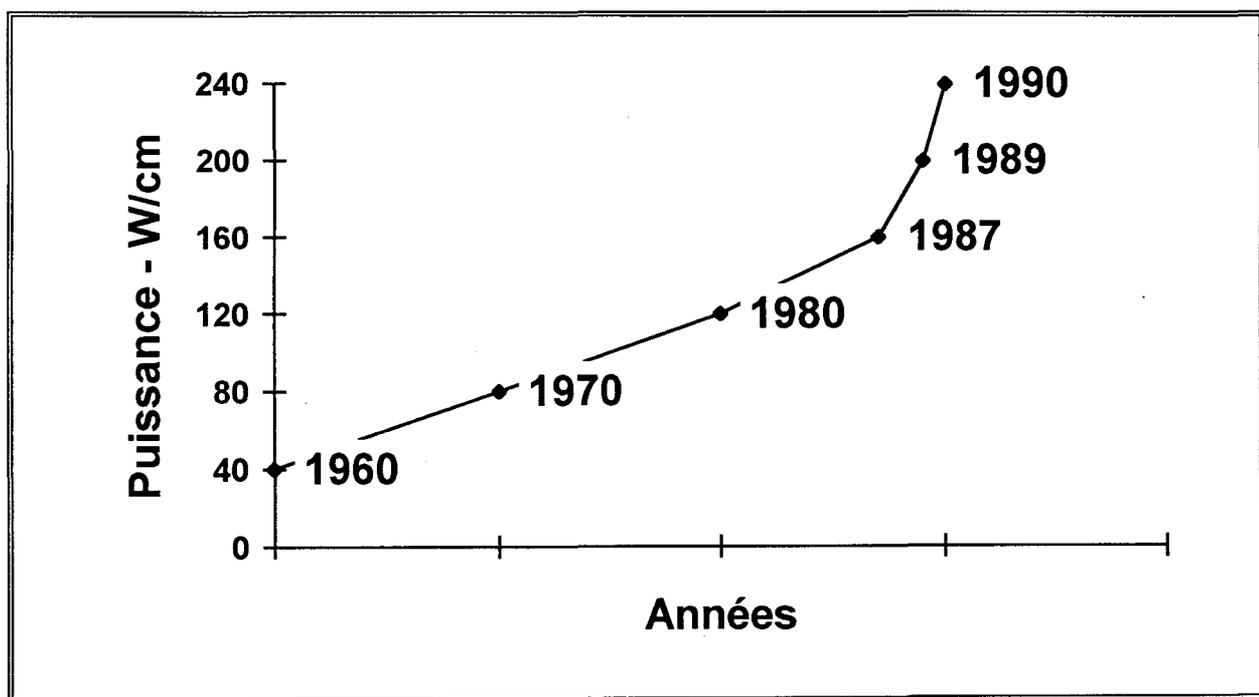
Souvent, les compositions des formulations sont assez semblables en UV et en EB et les deux processus sont, en première analyse, les mêmes [4]. Des ouvrages à caractère technique proposent en effet nombre de formulations types polymérisables indifféremment sous rayonnement UV ou sous faisceau d'électrons [5].

1.1 Bref historique

1.1.1 Les lampes UV

Le premier brevet pour une encre séchable sous UV, à base de résines de polyesters insaturés (voir Chapitre 1 §1.3.2), a été accordé en 1946, à Inmont. Les premiers écrits théoriques ont été publiés au début des années 50 et les premières applications commerciales ont été réalisées dans les revêtements dans les années 60, en Allemagne [6].

Avant le début des années 70, la puissance des lampes UV n'excédait pas 40W/cm, ce qui était insuffisant pour contrôler efficacement l'inhibition causée par l'oxygène. Les fabricants y remédièrent rapidement en augmentant sans cesse la puissance de leur lampe.



Graph 1 Évolution de la Puissance des lampes UV depuis 1960

A l'heure actuelle, le nombre de "fours UV" (avec une lampe ou plus) est estimé à plus de 10000 dans le monde.

1.1.2 Les accélérateurs EB

Dans les années 70, c'est Ford, aux États-Unis, qui a utilisé pour la première fois un accélérateur d'électrons pour le séchage de revêtements intérieurs de voiture (tableau de bord) [6]. Les accélérateurs EB ont évolué rapidement.

L'énergie électrique nécessaire à leur fonctionnement est passée de plusieurs MeV à plusieurs centaines de keV grâce à des améliorations de conception. L'intensité du faisceau a par ailleurs été augmentée pour permettre d'accélérer la vitesse de séchage.

Au début, les canons à électrons produisaient un rayon focalisé qui devait balayer la surface entière du substrat. Ensuite des "rideaux d'électrons" ont été développés par "Energy Sciences International" et "Radiation Polymer Company". La cathode qui produit le faisceau est passée d'un filament unique à plusieurs.

Le nombre d'unités EB à basse tension installées dans le monde était estimé à environ 100 en 1982, la plupart se trouvant en Europe ou aux États-Unis [7]. Ce nombre est passé à 300 au début des années 90, avec une part grandissante des installations en Asie. Plus de la moitié de ces installations sont des unités de laboratoire ou pilote.

1.2 La polymérisation réticulante en EB, en parallèle avec l'UV

La différence principale entre les traitements sous rayonnements UV et sous faisceaux d'électrons réside dans l'énergie du rayonnement qui déclenche les réactions chimiques [2]. L'énergie des photons qui induisent les réactions photochimiques est très inférieure à celle des particules et photons utilisés dans la chimie des radiations.

En photochimie, chaque photon excite une seule molécule qui a la possibilité d'absorber sélectivement l'énergie.

Avec les rayonnements ionisants, chaque particule ou photon (ou plutôt les électrons secondaires pour les photons) peut ioniser ou exciter un grand nombre de molécules le long de son trajet avec peu de discrimination entre les sites qui capteront l'énergie. Ceci est illustré à la page 52, §2.3.3.1.2, Figure 9.

1.2.1 Les avantages et inconvénients des traitements sous EB et sous UV

Dans les traitements sous bombardement électronique, l'intensité du

faisceau d'électrons détermine le débit de dose absorbé. Il est de plusieurs ordres de grandeur plus élevé que ceux des radiations γ . Les accélérateurs sont largement utilisés dans les processus induits par radiation de modification des polymères (formation de réseau, durcissement et greffage) et, moins souvent, en polymérisation.

La principale limitation à l'utilisation des accélérateurs est la faible longueur du trajet de l'électron dans le milieu condensé ($\sim 0.5 \text{ cm.MeV}^{-1}$).

Nous allons d'abord détailler les avantages des radiations ionisantes, puis nous verrons quels en sont les inconvénients.

1.2.1.1 Avantages des traitements sous radiations ionisantes

Les avantages spécifiques aux radiations ionisantes sont les suivants :

- 1) la possibilité de polymériser des monomères (avec composés contenant du fluor, par exemple) difficilement polymérisables par méthodes conventionnelles [8],
- 2) la facilité et la possibilité d'effectuer une polymérisation à l'état solide, et de composés d'inclusion en canaux ou couches.
- 3) l'obtention de polymères de très haute pureté, sans résidus d'amorceurs, catalyseurs ou autres qui détériorent les propriétés finales,
- 4) la température de polymérisation ajustable sur une large gamme grâce à l'amorçage induit par radiation : Dans certains cas, la polymérisation peut se faire à l'ambiante alors que sous rayonnement UV, l'utilisation d'un amorceur ou d'un catalyseur nécessiterait des températures élevées.
- 5) le contrôle plus fiable de la réaction : Dans les traitements sous UV, la vitesse de polymérisation décroît avec la consommation de l'amorceur et si le processus est exothermique, une montée en température accélère la dissociation de l'amorceur. Dans les radiations ionisantes, le débit de dose absorbé (intensité de radiation) détermine la concentration en radicaux,

- 6) un plus haut taux de conversion des monomères, même dans les formulations pigmentées [9],
- 7) la réduction de la surface d'emprise au sol des sites de production.

Comme nous venons de le voir les avantages des traitements sous bombardement électronique sont nombreux, mais bien sûr il existe aussi quelques inconvénients.

1.2.1.2 Inconvénients des traitements sous radiations ionisantes

Les inconvénients des traitements sous radiations ionisantes sont les suivants :

- 1) la technicité de l'équipement, à cause principalement des conditions strictes de sécurité et par la nécessité d'avoir un flux d'électrons régulier dans la chambre de traitement,
- 2) la possibilité de processus secondaires sous l'influence des radiations ionisantes. En effet, il peut y avoir réticulation ou dégradation des polymères formés et radiolyse des monomères,
- 3) l'important investissement financier pour l'équipement.

C'est ce dernier inconvénient que nous commentons dans le paragraphe suivant pour clarifier cet aspect économique.

1.2.2 Aspect économique

L'une des principales raisons avancées, à la préférence accordée à l'UV ou l'EB plutôt qu'au traitement thermique, semble être la faible consommation en électricité [2]. Cependant, le coût en énergie électrique n'est pas le facteur majeur pour le choix de la méthode de séchage. Pour les revêtements séchables thermiquement, le coût à la production augmente considérablement à cause de la récupération ou de l'incinération des vapeurs de solvants, ce qui n'existe pas en UV ou EB.

A plusieurs occasions, des considérations économiques ont fait préférer l'UV à l'EB.

Dans l'industrie, les revêtements séchables à l'air sous UV sont encore dominants à cause du coût supplémentaire à apporter pour l'inertisation sous azote liquide des revêtements EB. L'investissement de départ pour un four UV s'élève à environ 100.000-130.000 \$ alors que pour un accélérateur EB il est de 1.3 million de \$ [6].

Cependant, à très grande échelle, l'amortissement des installations se fait très vite et c'est à terme l'EB qui serait le plus rentable.

En général, on peut dire qu'économiquement, l'EB est favorable quand augmentent [2] :

- l'épaisseur du revêtement,
- la pigmentation ou l'opacité du revêtement,
- la vitesse de la ligne de production.

1.3 Les formulations traitées

Les formulations classiques utilisées sous UV ou sous EB se composent [2, 6, 10] :

- d'oligomère(s) insaturé(s) ou prépolymère(s),
- de diluant(s) réactif(s) (monomère(s) mono- ou multifonctionnel(s)),
- d'additifs spéciaux non réactifs (pigments, agents matifiants ou de transfert de chaîne, charges),
- de photoamorceurs, sauf pour les formulations radicalaires traitées sous faisceau d'électrons.

Les prépolymères sont des époxy-acryliques, des uréthanes acryliques, des polyesters insaturés, des polyéthers acryliques, des vinyl acryliques ou des systèmes polyène/thiol/silicone [11]. Lors de la préparation de ces composés, la finalité est d'obtenir une molécule insaturée pouvant réagir avec d'autres molécules insaturées quand elle est soumise à un rayonnement UV ou EB, pour donner un film solide structuré [1, 12].

Il existe quatre principaux systèmes chimiques pour les revêtements séchables sous rayonnement [2, 6] :

- les époxydes cycloaliphatiques,
- les polyesters insaturés dilués dans le styrène,
- les thiol-ènes,
- les acrylates.

1.3.1 Les époxydes cycloaliphatiques

Les époxydes cycloaliphatiques sont polymérisés cationiquement [13-16], contrairement aux autres systèmes qui le sont par mécanismes radicalaires. Le durcissement n'est pas inhibé par l'oxygène ou l'air et provoque un faible retrait [17]. Leur utilisation permet donc d'obtenir une bonne adhésion sur des substrats comme le métal [18] ou le plastique. Ils présentent de bonnes propriétés d'isolation électrique. Ces systèmes nécessitent une plus faible quantité d'amorceur que les formulations acryliques (sensibles à l'inhibition par l'oxygène) et présentent donc une plus faible odeur résiduelle.

Un inconvénient majeur fait que ces systèmes ne sont pas très utilisés en pratique : leur sensibilité à la température [19] et à l'humidité. La présence d'eau, d'alcools monofonctionnels ou d'amines dans la formulation entrave le processus de propagation en induisant des transferts ou une inhibition [20, 21]. Le poids moléculaire moyen des polymères formés, directement impliqué dans les propriétés mécaniques du film sec [22], est alors trop faible.

Les éthers de vinyle, disponibles depuis peu, sont une autre classe de composés polymérisables cationiquement. La tendance est à l'élaboration de nouveaux systèmes hybrides éthers de vinyle / acrylates ou éthers de vinyle / époxy-acrylates [10, 23-30].

1.3.2 Les polyesters insaturés dilués dans le styrène (insaturations maléïques et fumariques)

Les mélanges de polyesters insaturés et de monomères réactifs (styrène) sont avant tout utilisés dans les revêtements pour bois. Leurs principaux avantages sont leur faible coût et leur large disponibilité. Cependant, leur long temps de séchage et la forte volatilité du styrène ont réduit leur développement et ils sont peu à peu remplacés par des formulations

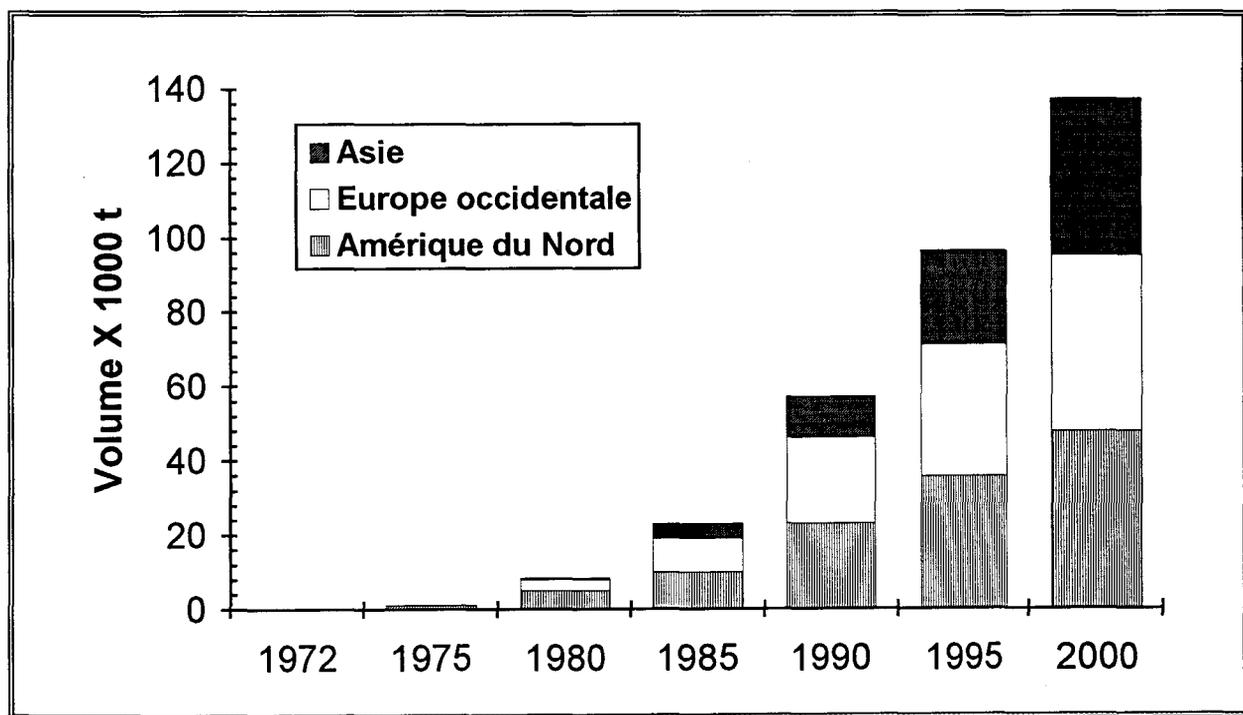
acryliques. Une nouvelle voie semble être l'utilisation de polyesters maléïques insaturés dilués dans des monomères acryliques réactifs.

1.3.3 Les thiol-ène

La réticulation des systèmes thiol-ène est basée sur l'addition de radicaux thiol sur des oléfines [31]. Le principal avantage de ces systèmes réside dans le fait qu'ils ne sont pas inhibés par l'oxygène comme les polyesters insaturés ou les acrylates. Ces systèmes donnent des films réticulés souples à partir de mélanges à basse viscosité, sans rajouter de diluant. Plusieurs mercaptans réagissent rapidement avec des résines insaturées ou des oligomères pour former des revêtements durs. Leur odeur proche de celles des mercaptans à l'état non réticulé et leur coût élevé ont limité leur utilisation.

1.3.4 Les acrylates

Les acrylates, par leur grande vitesse de réaction, leur facilité à polymériser, leur prix relativement modéré, et leur disponibilité commerciale sont les plus largement utilisés.



Graphe 2 Évolution en volume du marché des liants acryliques durcissables sous rayonnement

Ils sont réputés être beaucoup plus réactifs que les systèmes

méthacryliques mais ces derniers sont utilisés dans des domaines bien précis (applications dentaires). Des combinaisons de méthacrylates et d'acrylates insaturés sont employées en électronique par exemple, pour cumuler leurs propriétés après séchage. Les méthacrylates insaturés sont moins irritants que leurs équivalents acrylates, et, après séchage, sont plus résistants thermiquement, plus durs, plus résistants à l'abrasion mais moins souples.

Ces systèmes acryliques sont présentés plus en détail au Chapitre 2 §1.1.

Les quatre principaux systèmes chimiques entrant dans la composition des formulations traitées sous radiations étant présentés, nous pouvons aborder les aspects applicatifs de ces composés.

1.4 Aspects applicatifs

Les secteurs concernant les traitements sous UV et sous EB sont nombreux : les adhésifs, les encres, les peintures et revêtements pour bois, matériaux de construction, métaux et plastiques, et l'électronique [32]. La Figure 2 montre l'évolution de la production dans ces différents secteurs aux Etats-Unis.

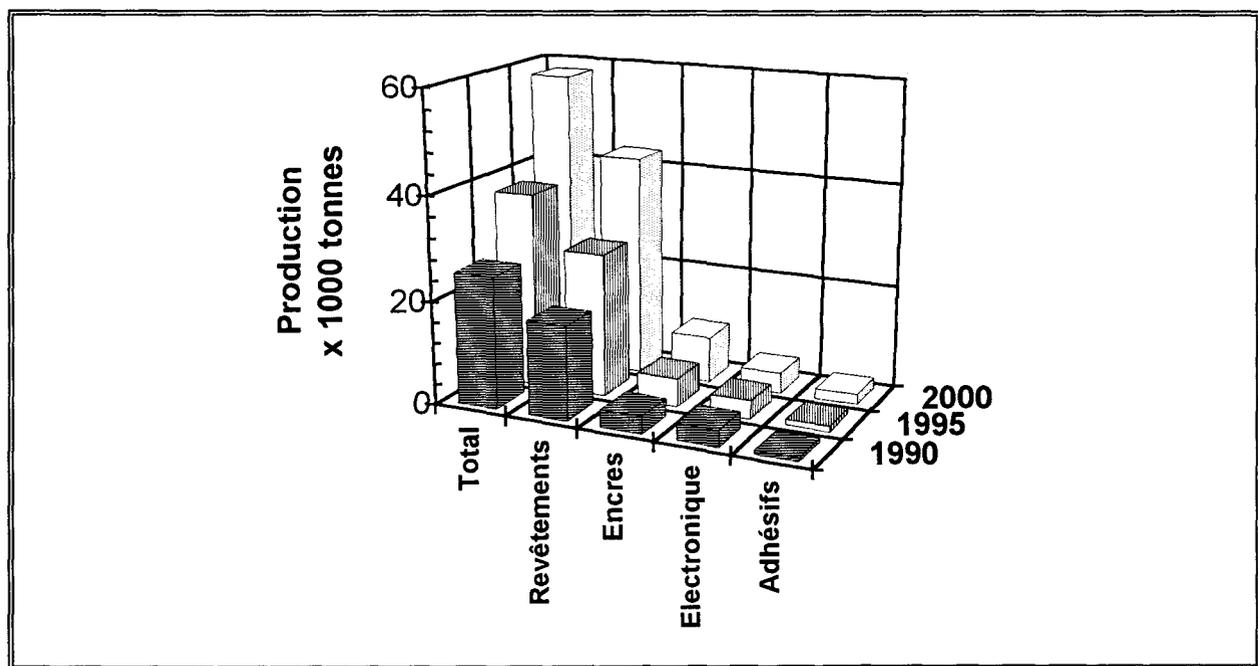


Figure 2 Evolution du marché des produits traités sous UV et sous EB pour les Etats-Unis.

1.4.1 Les adhésifs

Le secteur des adhésifs se compose lui-même de quatre branches :

- les adhésifs pour matériaux laminés,
- les adhésifs sensible à la pression (PSA),
- les adhésifs d'assemblage,
- les adhésifs dentaires.

La branche des PSA est sans doute celle qui est la plus en extension en ce moment, mais la branche des adhésifs pour matériaux laminés est la plus importante en production.

Les adhésifs pour matériaux laminés sont à base de polyester-acryliques, d'uréthane-acryliques et d'époxy-acryliques.

Les PSA sont essentiellement composés de colophane et de caoutchouc naturel pour les scellages et d'adhésifs acryliques pour les applications plus sophistiquées (domaine médical). Les formulations traitées sous rayonnement sont élaborées à 100% de solides, avec des polymères de basse T_g dissous dans des monomères réactifs.

1.4.2 Les encres

Le domaine des encres séchables sous rayonnement est très vaste, et il existe un très grand nombre de formulations différentes. En général, une formulation pour encre d'impression se compose de :

- 40 à 60 % de résine acrylique (ou mélange de résines),
- 10 à 20 % de diluant acrylique difonctionnel,
- 15 à 23 % de pigments,
- 3 à 8 % de photoamorceur (éventuellement),
- 2 à 5% de photosensibilisateur,
- 1 % d'agent mouillant,
- 2 % de cire.

Les résines à base d'époxy-acryliques sont les plus remarquables pour leur rapidité de séchage, et elles sont les moins chères des résines acryliques.

Les encres flexographiques sont en plein développement à l'heure actuelle.

On distingue également différentes catégories d'encre pour :

- les applications offset feuille à feuille , sur le papier et le carton,
- les impressions offset sur tissu,
- les applications typographiques,
- la sérigraphie,
- les supports en plastique,
- la décoration sur métal,
- les dessins en intaille (timbres, billets de banque, chèques).

1.4.3 Les peintures et revêtements

Le secteur des peintures et revêtements est sans doute le secteur le plus vaste. Il représente 75 % des produits traités sous rayonnement. La formulation dépend du substrat choisi; on distingue les revêtements pour papier, pour bois, pour plastiques, pour métal, les revêtements de sols. La part de chaque type de revêtement est représentée Figure 3 :

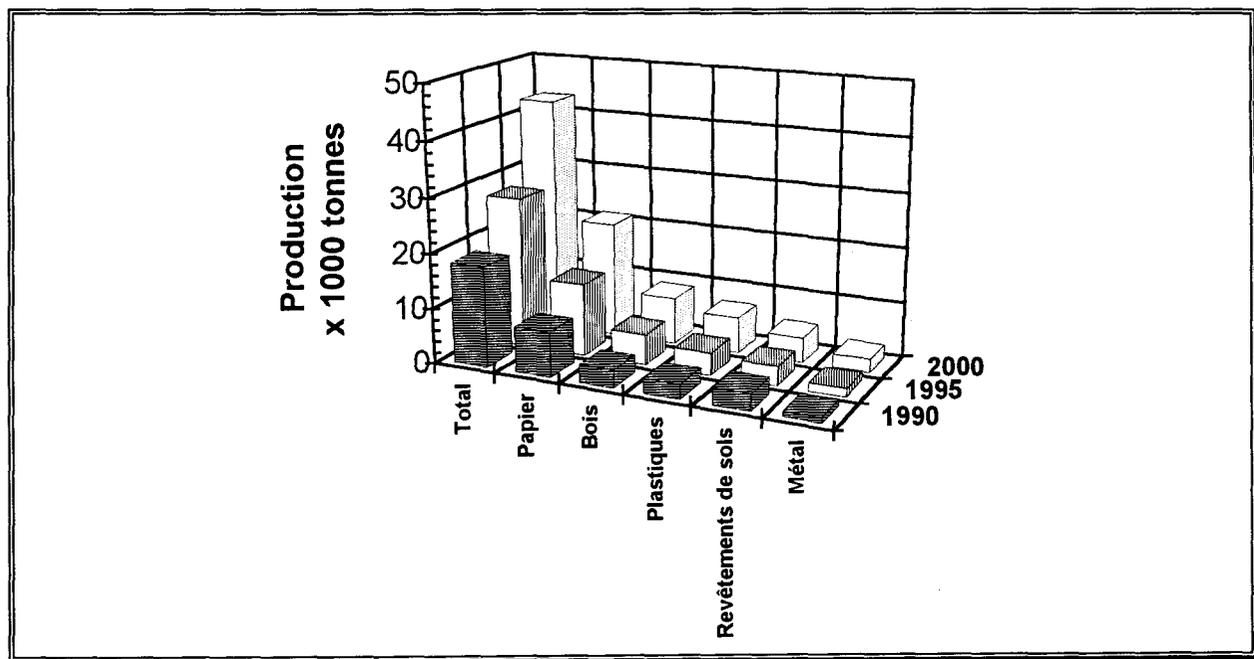


Figure 3 Evolution du marché des revêtements traités sous UV et sous EB pour les Etats-Unis.

Dans les revêtements pour papier et carton, on distingue les vernis de surcouche appliqués à l'aide de rouleaux d'enduction, les vernis pour feuilles aluminisées, les laques pour mobilier émaillé.

Le domaine des revêtements pour plastiques se compose des laques pour mobilier en PVC, des enduits anti-usure des revêtements pour sols en PVC, des enduits de protection pour les skis.

Le domaine des revêtements pour bois est très développé en Europe. Les formulations traitées sous UV sont à base de polyesters insaturés, d'acrylates, ou depuis peu sont diluables à l'eau. Les formulations traitées sous EB sont essentiellement à base d'acrylates.

1.4.4 L'électronique

Dans le secteur de l'électronique, le principal domaine est celui des photoresists. Vient ensuite la fabrication des circuits imprimés. La répartition typique de ce secteur est représentée Figure 4, pour les Etats-Unis à l'heure actuelle :

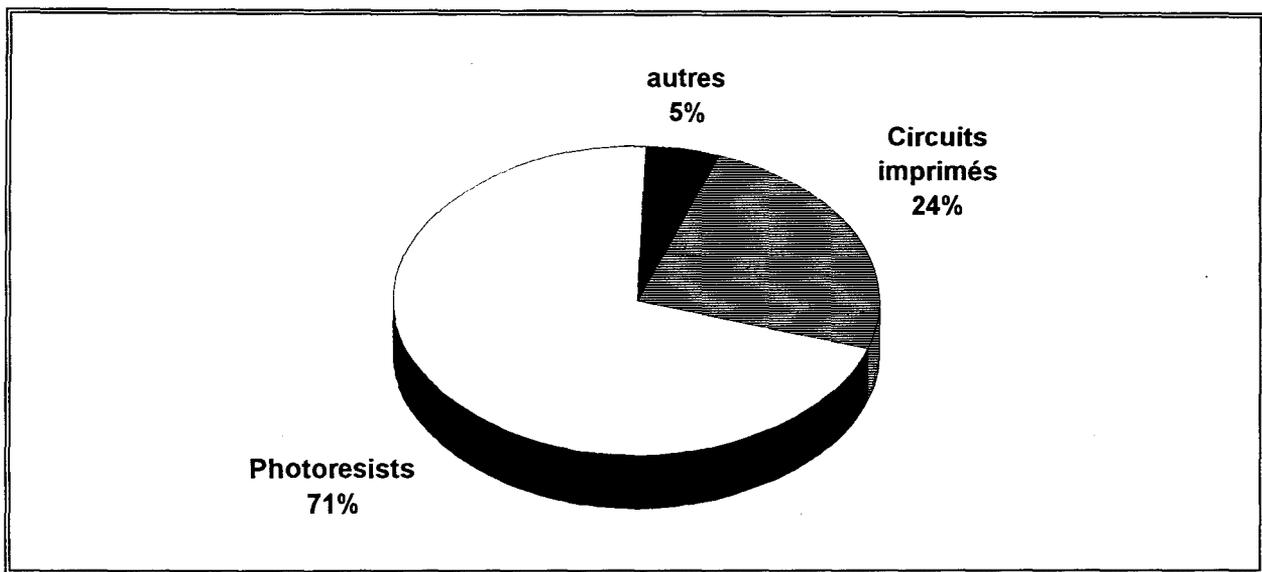


Figure 4 Composition du secteur des revêtements pour l'électronique aux Etats-Unis.

Dans la fabrication des circuits imprimés, le but est de remplacer les masques traditionnels par des masques liquides. Ces masques doivent donner des films très fins pour les soudures adéquates. Dans le domaine des photoresists, la tendance est au développement de formulations aqueuses.

La formation de réseaux denses par la photopolymérisation de réactifs multifonctionnels sert aux applications de l'industrie de l'électronique : la vitesse est rapide, et la latitude à satisfaire d'autres besoins par la variation de la structure chimique des monomères est très grande [33]. On distingue :

- l'enduction des fibres optiques,
- la reproduction des disques optiques,
- la reproduction de lentilles asphériques, utilisées pour la lecture laser de ces disques.
- et l'enduction de fil électrique, la fabrication de guides d'onde optiques et de mécanismes holographiques, les revêtements de pochettes pour disques, l'impression de symboles et marques sur des composants électroniques, et les couches de protection pour les disques compacts.

Nous venons de détailler dans cette première partie du chapitre 1, tout ce qui concerne les traitements sous rayonnement UV ou sous faisceau d'électrons. Nous allons examiner plus en détail les interactions entre les radiations et les systèmes polymérisables.

2 - Les interactions entre radiation et systèmes polymérisables

2.1 Principes

Les revêtements obtenus par traitement sous bombardement électronique sont généralement plus performants et ils ne nécessitent pas l'emploi de produits parfois toxiques que sont les photoamorceurs utilisés dans les systèmes durcissables sous rayonnement UV. L'emploi de solvant devient inutile. La consommation d'énergie est moindre. La vitesse de production est beaucoup plus rapide.

C'est une polymérisation instantanée de haute technologie.

Désormais, en utilisant des radiations ionisantes, il est possible de synthétiser, modifier, réticuler ou dégrader les polymères [34].

Le diluant et la résine polymère, utilisés dans les revêtements séchables thermiquement, sont remplacés par un liquide vecteur réactif (monomères et oligomères insaturés) dans lequel on peut éventuellement disperser un pigment [35-39]. Quand le revêtement liquide est irradié sous UV ou EB, il polymérise. Le poids et l'épaisseur déposés changent peu durant le séchage (pas d'évaporation de solvant). Le séchage sous UV nécessite un photoamorceur, pas celui sous EB (sauf en cationique) [2].

2.2 Aspect énergétique des rayonnements

Le séchage sous radiation est la polymérisation réticulante, amorcée par un rayonnement incident, de systèmes chimiques en un réseau tridimensionnel. Le durcissement, c'est à dire le passage de l'état liquide à l'état solide non collant, est très rapide et se produit en moins d'une seconde [6]. Le rayonnement peut être ionisant (faisceau d'électrons) ou électromagnétique (Visible, UV, rayons X et γ).

Les électrons accélérés, les rayons X et les rayons γ sont assez énergétiques pour déclencher l'amorçage en pénétrant dans la

formulation. Les rayons X sont rarement utilisés et les rayons γ sont employés dans certains secteurs. Tous deux nécessitent de solides écrans de protection et ne sont donc utilisés que dans des cas bien spécifiques.

La lumière Visible peut amorcer une polymérisation si on emploie le photoamorceur adéquat (restauration dentaire).

La lumière UV est plus communément utilisée. Elle nécessite également l'ajout d'un photoamorceur pour transformer la lumière absorbée en cations ou radicaux amorçant la polymérisation.

La classification des rayonnements se fait selon leur énergie, c'est ce qui est représenté dans le Tableau 1.

Longueur d'onde λ (nm)	Radiation	Énergie des Photons ε_p		
		(eV)	(kcal)	(kJ)
1250	Infrarouge	1	23	96
125	Ultraviolet	10	230	960
12.5	rayons X mous	100	2300	9600
1.25		1000	$2,3 \cdot 10^4$	$9,6 \cdot 10^4$
0.125		10000	$2,3 \cdot 10^5$	$9,6 \cdot 10^5$
0.0125	rayons X	10^5	$2,3 \cdot 10^6$	$9,6 \cdot 10^6$
0.001	rayons γ	$1,2 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^7$	$12,1 \cdot 10^7$

Tableau 1 Relations entre longueur d'onde et énergie des photons [40].

Avant d'aborder les transformations engendrées par le traitement sous radiation de formulations, décomposons chacune de ces catégories.

2.3 Les différents types de radiations ionisantes

Dans les radiations ionisantes, on distingue deux types [34] :

- les radiations de photons (électromagnétiques), d'énergie supérieure à 100 eV,
- les radiations corpusculaires (flux de particules).

Ce sont des radiations de haute énergie (plus de 50 eV) contrairement à la lumière Visible et la lumière UV appelées radiations de basse énergie.

Les accélérateurs EB délivrent des électrons possédant une énergie allant de 20 keV à un peu plus d'une dizaine de MeV alors que celle des photons UV n'est que de quelques eV. C'est pour cela que des photoamorceurs ou photosensibilisateurs sont nécessaires pour déclencher la

photopolymérisation.

Les paramètres à ajuster pour obtenir l'effet voulu sont la dose et le débit de dose, et le contrôle se fait au moyen d'une grandeur qui rend compte du rendement chimique de polymérisation appelée : valeur G.

2.3.1 Les grandeurs à définir

Il est important d'avoir en mémoire certains paramètres et unités utilisés dans le domaine des radiations ionisantes.

2.3.1.1 La dose absorbée

La dose absorbée est la quantité d'énergie absorbée par la matière par unité de masse :

$$D_{\text{kGy}} = \frac{dE_J}{dm_g} \quad (1)$$

avec $1 \text{ kGy} = 1 \text{ J.g}^{-1} = 6,25 \cdot 10^{18} \text{ eV.g}^{-1} = 6,25 \cdot 10^{21} \rho \text{ eV.l}^{-1}$ où ρ est la masse volumique en g.cm^{-3}

L'unité S.I. est le gray (Gy) ou kilogray (kGy), mais beaucoup de publications dans le domaine font référence aux rads, ou aux mégarads :

$\Rightarrow 1 \text{ Mrad vaut } 10 \text{ kGy.}$

Il ne faut pas confondre la dose absorbée et la dose émise ($D_{\text{ém}}$) mesurée en roentgens (R). La dose émise caractérise l'ionisation de l'air [34]. C'est la charge totale de tous les ions de mêmes signes (dQ) dans une masse d'air de volume élémentaire (dm) :

$$D_{\text{ém}_R} = \frac{dQ_{\text{MeV}}}{dm_g} \quad (2)$$

Une dose unité de 1 R représente la quantité de rayons X ou de rayons γ (d'énergie supérieur à 3 MeV) qui génère $2,08 \cdot 10^9$ paires d'ions en traversant 1 cm^3 d'air sec à 0°C , sous pression normale ($0,001293 \text{ g}$).

Pour une masse d'air égale à 1 gramme, la dose unité de 1 R correspond à $5,5 \cdot 10^{13} \text{ eV}$. L'équivalent énergétique de la dose unité de 1 R dans l'air est donc de $5,5 \cdot 10^7 \text{ MeV.g}^{-1}$.

Pour mesurer la dose émise en unité S.I., on doit convertir en coulombs par kilogramme : $\Rightarrow 1 \text{ R}$ vaut $2,58.10^{-4} \text{ Cb.kg}^{-1}$, mais cette unité est très peu utilisée.

Sous la condition d'un équilibre électronique, la dose absorbée peut être considérée comme équivalente de la dose émise. L'équivalent énergétique de la dose émise dépend de la nature du milieu et de l'énergie du rayonnement de photons. Par exemple, dans l'air, l'équivalent énergétique de la dose unité de 1 R est de $8,73 \text{ mGy}$.

La dose absorbée par une substance dont on connaît le numéro atomique, en un point, est donnée par l'équation suivante :

$$D_{\text{kGy}} = \left(\frac{\mu_{\text{trZ}}}{\mu_{\text{trA}}} \right) \eta D_{\text{émR}} \quad (3)$$

avec μ_{trZ} le coefficient de transfert d'énergie de la radiation pour une substance de n°atomique Z , μ_{trA} le coefficient de transfert d'énergie de l'air, η l'équivalent énergétique de $D_{\text{ém}}$ dépendant de la composition énergétique de la radiation en Gy.kg.Cb^{-1} .

Dans notre cas, l'accélérateur d'électrons qui sert à irradier les formulations délivre des doses comprises entre 0.6 kGy et 200 kGy en une seule fois. L'équation que nous utilisons tient compte des paramètres de la machine :

$$D_{\text{Mrad}} = K \times \frac{I_{\text{mA}}}{V_{\text{c feet/min}}} \quad (4)$$

où $K = 61,8 \text{ Mrad.feet.min}^{-1}.\text{mA}^{-1}$ est la constante de l'appareil, I est l'intensité du faisceau et V_{c} est la vitesse du convoyeur.

La dose est donc ajustée par modulation du courant émis par la cathode ou par la vitesse du convoyeur. La vitesse du convoyeur est réglée par le choix d'une valeur appelée "speed adjustment" : V_{s} .

$$V_{\text{c}} = 0.205 \times V_{\text{s}} \quad (5)$$

Les équations (4) et (5) nous donnent une formule simple pour le calcul de la dose :

$$D_{\text{kGy}} = 3014.63 \times \frac{I_{\text{mA}}}{V_s} \quad (6)$$

C'est cette formule que nous utilisons pour définir la dose que nous appliquons aux formulations.

2.3.1.2 Le débit de dose

Le débit de dose représente en fait la dose absorbée par unité de temps. Il s'écrit :

$$\dot{D}_{\text{Gy.s}^{-1}} = \frac{dD_{\text{Gy}}}{dt_s} \quad (7)$$

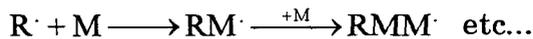
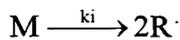
Le débit de dose est proportionnel à l'intensité du faisceau et indirectement à la dose :

$$D \propto \frac{\dot{D}}{V_c} \quad (8)$$

Dans notre cas, les débits de dose peuvent aller de 10 à 400 kGy.s⁻¹.

2.3.1.2.1 Amorçage par radicaux libres

En général, le débit de dose ou la fraction instantanée absorbée \dot{D} contrôle directement la vitesse de l'amorçage. La dépendance de la vitesse globale de polymérisation (v) en fonction du débit de dose [8] s'établit avec le modèle cinétique classique basé sur l'hypothèse de l'état stationnaire (vitesse d'amorçage égale à la vitesse de terminaison).



L'efficacité de l'amorçage est le rapport :

$$\frac{[R'^\cdot]}{[R^\cdot]} = f \quad (9)$$

où $[R'^\cdot]$ est la concentration de macroradicaux formés à partir des radicaux monomères R^\cdot présents en concentration $[R^\cdot]$ et k_i est la constante de vitesse d'amorçage.

La vitesse globale de polymérisation (v) s'écrit ainsi :

$$v = k_p [R^\cdot][M] \quad (10)$$

où k_p est la constante de vitesse de propagation, $[R^\cdot]$ la concentration en macroradicaux formés et $[M]$ la concentration en monomère. En général, $k_p \approx 10^2$ à $10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $k_t \approx 10^6$ à $10^8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Cette vitesse globale de polymérisation s'exprime également en fonction du débit de dose :

$$v = K (D)^{0.5} [M] \quad (11)$$

avec K une constante tenant compte de toutes les constantes de vitesse.

La vitesse globale de polymérisation peut s'écrire suivant la même forme dans le cas de l'amorçage ionique.

2.3.1.2.2 Amorçage ionique

Pour ce genre de polymérisation par amorçage ionique, il n'y a pas d'équation générale connue. Si on s'en tient au cas des processus ioniques où les réactions cinétiques de terminaison sont absentes et où l'amorçage est rapide, la vitesse de polymérisation peut s'écrire :

$$v = K (D)^n [M] \quad (12)$$

où $n = 1$ en polymérisation ionique (exposant du débit de dose absorbée souvent observé).

Des déviations à cette relation apparaissent et dépendent de la pureté du monomère. Si la pureté augmente, n tend vers 0.5 [8]. Ceci est attribué à des particularités spécifiques aux amorçages induits par radiation. Les particules qui amorcent le processus sont des ions monomères (M^+ ou M^-) sans contre-ions. En dehors de la formation d'ions libres par radiolyse, des processus secondaires de capture des électrons (d'énergie proche de l'agitation thermique du milieu) par le monomère ou les molécules de solvant interviennent (voir §2.3.3.1.2 page 52). Cela entraîne la production d'anions libres solvatés. Comme les quantités d'ions de même signe sont égales, leur neutralisation est une réaction de terminaison bimoléculaire et donne un n proche de 0.5.

Dans les processus de polymérisation ionique, les effets dus aux impuretés diminuent quand la dose absorbée augmente. Dans les mécanismes ioniques, les valeurs de k_p et k_t sont plus fortes que pour les mécanismes à radicaux libres.

Quand la terminaison de chaîne est bimoléculaire, ce qui est le cas le plus souvent pour les mécanismes par radicaux libres, $n = 0.5$.

Dans ce cas aussi, d'autres facteurs doivent être pris en compte pour une caractérisation complète du mécanisme.

2.3.1.3 Les rendements chimiques de polymérisation ou "valeurs G"

Le rendement chimique de radiation est le nombre d'événements chimiques résultant de l'absorption de 100 eV par le matériau. Il se définit aussi comme étant le nombre d'atomes ou de molécules subissant un processus particulier par 100 eV d'énergie absorbée [41].

Cette valeur G est le critère le plus universel pour exprimer les résultats des transformations chimiques, elle s'écrit :

$$G = C \mathcal{N}_A \times \frac{100}{D} \quad (13)$$

avec C la concentration de la substance dans un volume donné du milieu, \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$) c'est à dire le nombre de molécules dans 1 mol de substance, et D la dose absorbée en eV.l⁻¹.

Pour les processus en chaîne, et en particulier pour la polymérisation, les valeurs de G sont fortes, de l'ordre de 10^2 à 10^6 . Pour les transformations des macromolécules (réticulation et dégradation), la valeur G varie de 1 à 10^2 .

Par exemple G_x désigne le nombre de ponts de réticulation produits pour 100 eV absorbés, comme G_s désigne le nombre de scissions. A partir de ces valeurs, on peut trouver l'énergie nécessaire pour créer un noeud de réticulation, ou l'énergie nécessaire pour provoquer une scission :

$$E_R = \frac{100}{2G_x} \quad \text{et} \quad E_s = \frac{100}{G_s} \quad (14)$$

Maintenant que nous avons défini la dose, le débit de dose et la valeur G, nous allons voir quels sont les différents types de radiation et leurs

mécanismes.

2.3.2 Les radiations de photons

Les radiations de photons sont des radiations électromagnétiques de haute énergie : les rayons X et les rayons γ , ayant des énergies de 10^3 à 10^6 eV dans la chimie des polymères.

L'énergie des photons est donnée par :

$$E_{(eV)} = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{(nm)}} = \frac{1241.5}{\lambda} \quad (15)$$

avec c la vitesse de la lumière ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), h la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$) et $1 \text{ eV} = 0,16 \cdot 10^{-18} \text{ J}$.

L'interaction de ces radiations avec la matière dépend de l'énergie des photons (quanta) et du numéro atomique de l'élément. On distingue [34, 42, 43] :

- l'absorption photoélectrique,
- l'effet Compton,
- la formation de paires.

2.3.2.1 L'absorption photoélectrique

Dans le cas de l'absorption photoélectrique, le rayon X ou γ cède toute son énergie à un électron provenant de la couche interne d'un atome. L'électron éjecté, généralement d'un niveau K ou L, laisse sa place à un électron venant d'une couche externe. Cela libère de l'énergie.

L'énergie cinétique de l'électron éjecté (ou photoélectron) est la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome :

$$E_c = h\nu - E_{\text{liaison}} \quad (16)$$

Pour les éléments ayant un haut numéro atomique, cette libération d'énergie apparaît comme l'émission d'un photon caractéristique de rayons X mous qui à son tour peut subir une absorption photoélectrique.

Pour les éléments de numéro atomique plus faible, l'énergie est plus probablement utilisée pour l'éjection d'un autre électron du même atome. Ce

phénomène est l'effet Auger.

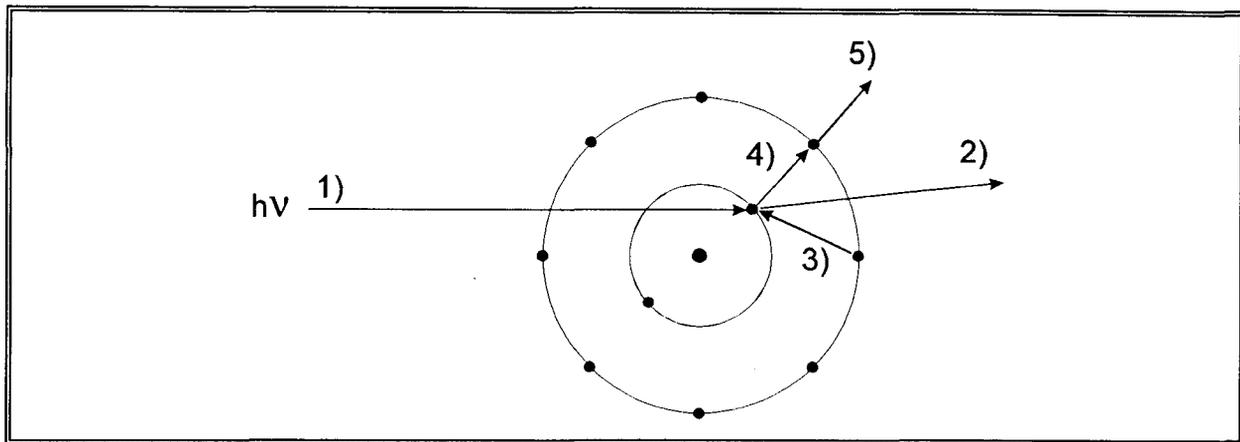


Figure 5 Processus d'absorption photoélectrique. 1) Le photon entre dans l'atome, 2) il éjecte un électron (photoélectron) d'une couche interne. 3) La vacance laissée dans la couche interne est comblée par un électron descendant d'une couche externe, 4) le photon virtuel créé entre en collision avec un électron d'une couche externe, 5) qui est lui-même éjecté (électron AUGER).

L'absorption photoélectrique est prépondérante dans le cas des rayons X ou γ de basse énergie, et pour les atomes de hauts numéros atomiques.

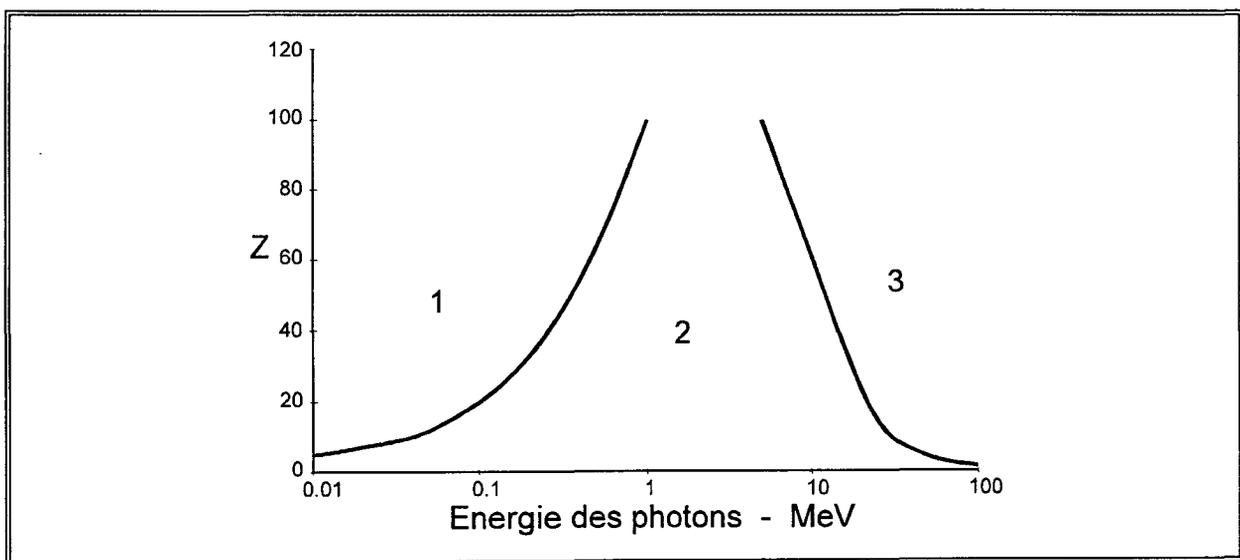


Figure 6 Effet des radiations ionisantes sur des substances contenant des éléments de n° atomique Z. 1) Absorption photoélectrique dominante, 2) Effet Compton dominant et 3) formation de paire dominante.

Toute l'énergie du photon issu de rayons X ou γ (10^3 à 10^6 eV) est alors cédée au photoélectron. Dans la matière condensée, la portée des photoélectrons est de moins d'un millimètre, ils sont donc rapidement ralentis à l'intérieur de l'échantillon et peuvent ainsi réagir avec beaucoup plus d'atomes et de molécules. Ce n'est pas vrai pour les électrons produits au bord de l'échantillon irradié. Ainsi les photons produits par rayonnements X ou γ

provoquent la plupart de leurs effets chimiques ou physiques par l'intermédiaire des électrons rapides qu'ils créent dans le milieu.

2.3.2.2 La dispersion de Compton

Ici le photon issu de rayons X ou γ perd une partie de son énergie en éjectant un électron d'un atome, mais il est dévié (d'un angle θ) et poursuit son chemin avec une énergie plus faible :

$$E' = h\nu \left(\frac{d\lambda}{\lambda + d\lambda} \right) \text{ avec } d\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos\theta) \quad (17)$$

θ est l'angle de déviation de la particule après la collision, et $d\lambda$ la variation de longueur d'onde.

Comme pour les photoélectrons, l'électron éjecté (ou électron Compton) cède son énergie au milieu, atteignant ainsi plus d'atomes ou de molécules que le photon d'origine. Son énergie est :

$$E_e = E - E' \quad (18)$$

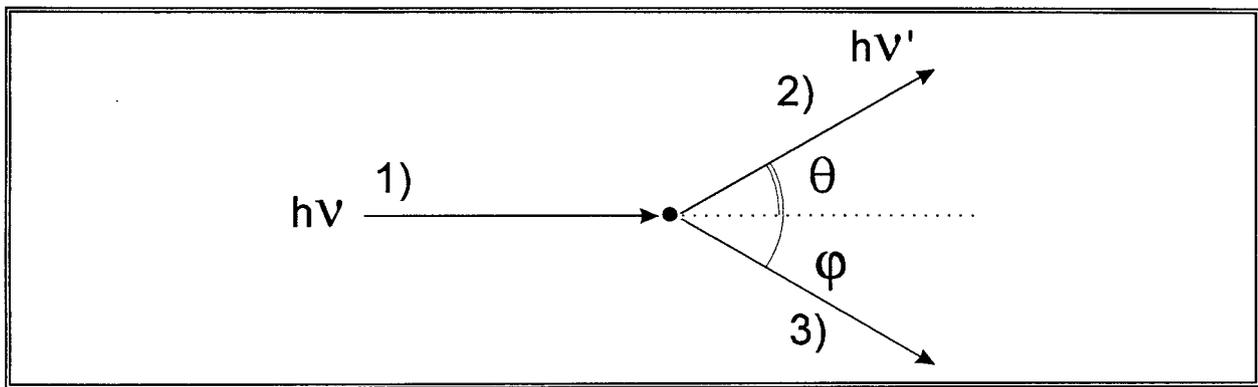


Figure 7 Processus de diffusion Compton. 1) photon incident, 2) photon diffusé, 3) électron expulsé.

Les électrons se conduisent dans le milieu comme s'ils étaient libres. Si des électrons internes sont éjectés, d'autres processus entrent en jeu comme après une absorption photoélectrique, voir Figure 5, page 46.

Dans un milieu contenant exclusivement des éléments légers (H, C, N, O), la diffusion de Compton est prépondérante pour des photons d'énergie comprise entre 0.2 et 2 MeV. L'énergie totale absorbée par gramme de matière est de très près proportionnelle à sa densité (plus précisément au nombre d'électrons par gramme).

2.3.2.3 La production de paires

La masse et l'énergie d'une particule sont liées par l'équation d'Einstein :

$$E = m_0 c^2 \quad (19)$$

où m_0 est la masse de l'électron ($9,1 \cdot 10^{-28} \text{g}$), et c la vitesse de la lumière ($\approx 3 \cdot 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le vide).

En frôlant le noyau de l'atome, le photon issu des rayons X ou γ est converti en une paire positron/électron. Pour cela, il est nécessaire que l'énergie du photon soit plus grande que l'énergie équivalente aux masses des deux particules, c'est à dire, plus de 1.02 MeV ($2 \times m_0 c^2$). Les positrons et les électrons perdent de l'énergie dans le milieu en provoquant des transformations chimiques ou physiques. Ensuite, ils se détruisent en se recombinant par paire, en donnant 2 photons chacun d'énergie 0.51 MeV.

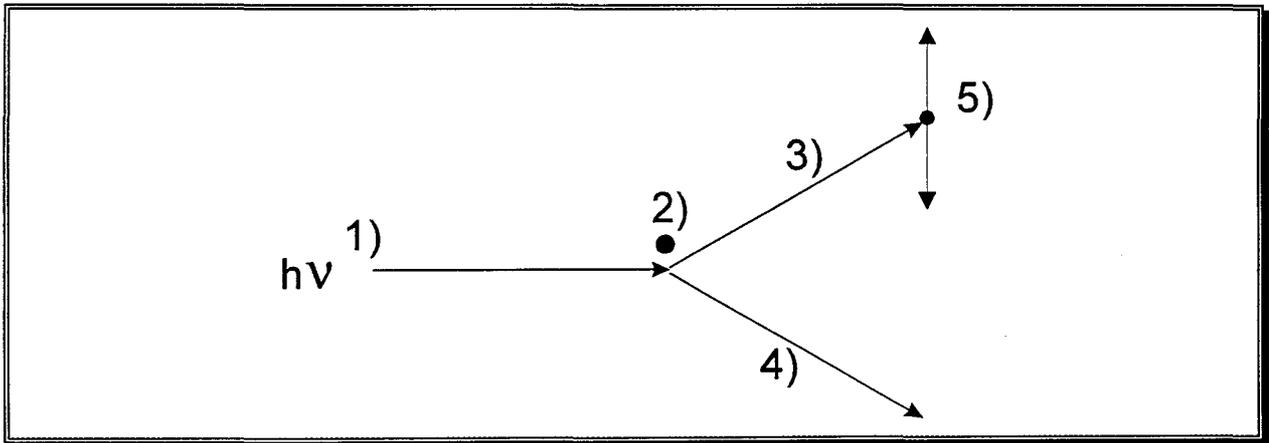


Figure 8 Processus de production de paires. 1) photon incident, 2) noyau, 3) positron e^+ , 4) électron e^- , 5) annihilation et productions de photons : $e^+ + e^- \rightarrow hV$

Ainsi, pour conclure, quand la radiation électromagnétique traverse la matière, les photons sont rapidement transformés en électrons rapides. Ce sont ces électrons rapides qui induisent la plupart des ionisations observées et sont donc à l'origine de presque toutes les transformations chimiques qui ont lieu. L'absorption de la radiation électromagnétique dans la matière se fait suivant l'équation suivante :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (20)$$

où I est l'intensité du rayon, I_0 l'intensité du rayon incident, x l'épaisseur du matériau absorbant et μ la somme des trois coefficients d'absorption :

$$\mu = \tau + \sigma + \kappa \quad (21)$$

avec τ pour l'absorption photoélectrique, σ pour l'effet Compton et κ pour la formation de paires.

2.3.3 Les rayonnements corpusculaires

Les rayonnements corpusculaires sont les flux de particules : les électrons rapides (accélérés), les protons, les ions poly-chargés et les neutrons. Les isotopes radioactifs émettent des radiations corpusculaires sous forme de particules α (noyau Hélium) et β (e^-).

Dans la chimie des polymères, les neutrons (ou mélange neutrons + γ) sont peu utilisés à cause de la radioactivité qu'ils peuvent induire dans les objets traités. Les radiations γ et les e^- accélérés sont les plus utilisés. On considère généralement que ces radiations provoquent les mêmes transformations chimiques sur les systèmes irradiés, et que la seule différence est leur profondeur de pénétration dans la matière.

En traversant la matière, le faisceau d'électrons rapides cède progressivement la plus grande partie de son énergie et provoque sur son passage l'ionisation ou l'excitation des molécules avec lesquelles il a interagi [44].

Les réactions chimiques sont alors le plus souvent radicalaires. Selon la nature des enchaînements moléculaires présents, on observera un effet dominant de rupture de chaînes ou de réticulation, une oxydation, la polymérisation réticulante de monomères, ou/et un greffage.

2.3.3.1 Ionisation et excitation

2.3.3.1.1 définition

En traversant la matière, les électrons rapides cèdent la plus grande partie de leur énergie cinétique par interaction électrostatique avec les électrons du milieu. Quand un électron rapide frôle un atome ou une molécule sur sa trajectoire, une fraction de son énergie est transférée via le champ électrique aux électrons de l'atome ou de la molécule.

Si ces électrons sont expulsés, c'est l'ionisation [45] :

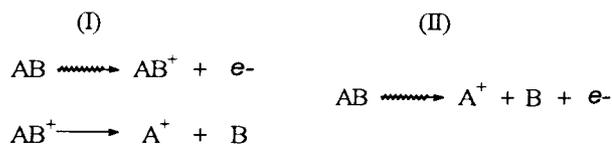


Schéma 1 Processus d'ionisation. I) extraction de l'électron puis dissociation, II) ionisation dissociative

S'ils sont déplacés de leur état fondamental, c'est l'excitation :

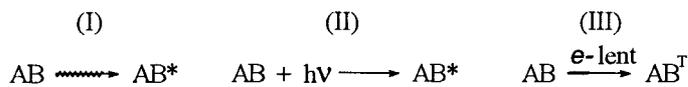


Schéma 2 Processus d'excitation. I) excitation, la molécule excitée est dans un état identique à celui causé par l'absorption d'un quantum de lumière décrit en II). III) excitation d'un état triplet par un électron peu énergétique.

Si l'énergie transférée à l'électron est plus faible que son potentiel d'ionisation le plus bas, elle reste suffisante pour déplacer l'électron de son état fondamental à un état excité. Si la particule incidente est un électron lent qui n'est pas assez énergétique pour exciter l'état singulet le plus bas de la molécule, il peut exciter les états les plus bas de multiplicité différente de l'état fondamental : les états triplets (III, Schéma 2), bien que ces transitions aient une probabilité très faible de se produire [46, 47]. Ces états triplets n'ont pas assez d'énergie pour dissocier en rompant les liaisons chimiques. Comme ils possèdent deux électrons non appariés, le comportement chimique de ces états est comparable à celui de bi-radicaux, et de plus, ils peuvent conduire à des réarrangements chimiques.

Les électrons rapides peuvent également causer des transitions électroniques impliquant les couches internes. Bien que ces transitions ne soient pas nombreuses, l'énergie mise en jeu est considérable mais seule une petite part est retenue dans la molécule. En 10^{-15} s, des photons X et des électrons AUGER sont produits, et ils emmènent une large part de l'énergie initialement transmise à la molécule. S'ils n'ont pas assez d'énergie pour éjecter des électrons des autres couches, ils en ont suffisamment pour avoir une incidence sur les électrons de valence d'un grand nombre de molécules.

Les traitements de ces processus par mécanique quantique amènent à la conclusion que les activations les plus abondantes sont celles des électrons de valence qui sont excités le plus fréquemment (énergies de 10 à 50 eV, pour

des potentiels d'ionisation de 10 à 20 eV). Les électrons de valence de tous les atomes et de toutes les molécules sont susceptibles d'être touchés de façon égale.

Potentiels d'ionisation en eV							
H	13.60	HCl	12.7	CD ₄	12.9	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃	9.6
D	13.60	HBr	11.6	C ₂ H ₂	11.4	CH ₂ =CHCH=CH ₂	9.1
He	24.59	HI	10.4	C ₂ H ₃	8.8	C ₆ H ₆	9.2
Ne	21.56	O ₃	12.3	C ₂ H ₄	10.5	C ₆ H ₅ CH ₃	8.8
Ar	15.76	CO ₂	13.8	C ₂ H ₅	8.4	CH ₃ OH	10.8
Kr	14.00	N ₂ O	12.9	C ₂ H ₆	11.5	C ₂ H ₅ OH	10.5
Xe	12.13	H ₂ O	12.6	C ₃ H ₆	9.7	CH ₃ COCH ₃	9.7
H ₂	15.4	H ₂ S	10.4	n-C ₃ H ₇	8.1	CH ₃ Br	10.5
D ₂	15.5	NH ₃	10.2	C ₃ H ₈	11.1	CH ₃ I	9.5
N ₂	15.6	CH ₂	10.4	n-C ₄ H ₁₀	10.6		
O ₂	12.1	CH ₃	9.8	c-C ₆ H ₁₂	9.9		
CO	14.0	CH ₄	12.7	C ₆ H ₅	9.2		

Tableau 2 Potentiels d'ionisation de quelques espèces, pour avoir les valeurs en kJ par mole, il faut multiplier par 96.49 la valeur donnée en eV.

Le potentiel d'ionisation d'un élément M est l'énergie nécessaire au processus : $M \rightarrow M^+ + e^-$.

L'absorption d'une énergie de plus de 20 eV peut permettre l'ionisation ou l'excitation de plus d'une molécule. Si une molécule est ionisée par l'absorption de 40 eV, l'électron émis pourra emmener une part significative de l'énergie. Bien qu'il ne soit pas assez énergétique pour s'éloigner loin de son ion positif, il peut encore ioniser ou exciter une autre molécule.

2.3.3.1.2 Dissipation d'énergie

Si parfois quelques électrons secondaires ont des énergies suffisantes pour leur permettre de s'échapper loin de leur site d'origine (centaines ou milliers d'eV, comme les électrons AUGER), ils sont considérés comme particules distinctes ou "rayons δ " produisant successivement un grand nombre d'excitations ou d'ionisations le long de leur trajet. Ensuite, comme ils ralentissent, leur énergie s'abaisse à un niveau tel qu'ils ne peuvent plus exciter le principal composant du milieu irradié mais seulement des composants mineurs.

La probabilité de transfert d'énergie d'une particule en mouvement à une molécule augmente avec la charge portée par la particule et avec le temps passé à proximité de la molécule. Cette probabilité est très grande pour une particule lente portant plusieurs charges. Ainsi pour une énergie cinétique

donnée, une particule lourde est plus lente qu'une particule légère : une particule α accélérée sous 1 MeV peut ioniser presque toutes les molécules sur son trajet alors qu'un électron sous 1 MeV ne peut ioniser qu'une molécule sur les 2500 qu'il traverse.

L'énergie dissipée par centimètre, pour une particule en mouvement, augmente quand la particule ralentit. Les ionisations ou excitations provoquées par un faisceau de particules lourdes chargées ne diminuent pas exponentiellement comme dans le cas des radiations électromagnétiques. On atteint un maximum quand les particules ralentissent et approchent de la fin de leur trajet.

Quand un faisceau d'électrons rapides traverse un milieu liquide ou solide, l'énergie absorbée par gramme de matière peut aussi être plus importante à une certaine profondeur sous la surface. La densité des ions n'augmente pas sur le trajet de la particule mais il y a dispersion du faisceau initial. En moyenne, après la dispersion, les électrons sont déviés de leur trajectoire et laissent donc plus d'énergie dans une fine couche de matière perpendiculaire au faisceau. Ceci est représenté Figure 9.

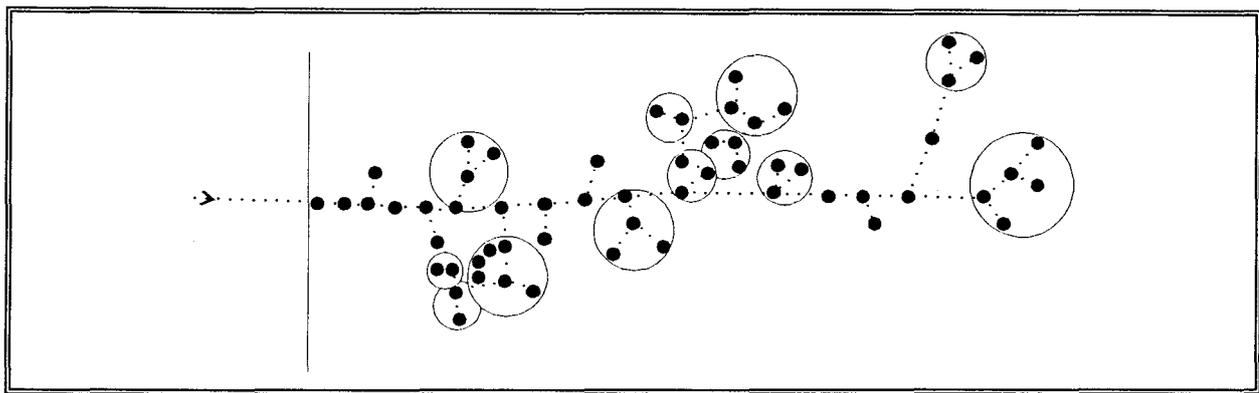


Figure 9 Distribution des événements primaires le long du trajet d'un électron rapide.

Le processus final par lequel les électrons perdent leur énergie est l'augmentation du mouvement des atomes dans le milieu. Quand l'énergie atteint les proportions de l'agitation thermique du milieu (environ 0.025 eV à l'ambiante), ils peuvent se faire piéger dans le milieu ou peuvent réagir avec des molécules contenant des groupes ou éléments électronégatifs, ou avec des ions positifs :

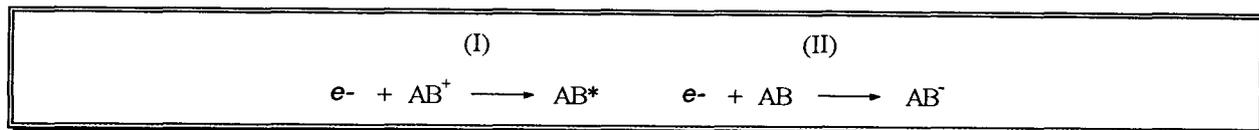


Schéma 3 Processus de neutralisation. I) Neutralisation d'un cation, II) Attachement à une molécule neutre.

2.3.3.2 Pouvoir d'arrêt et transfert d'énergie linéaire

Les effets de la pénétration des électrons dans un substrat solide sont mesurés de différentes manières.

On peut quantifier l'aptitude du milieu à freiner la radiation par la perte d'énergie par unité de trajectoire de la particule :

$$L_{\Delta} = \frac{dE_{TEL}}{dl} \quad (\text{J} \cdot \text{m}^{-1}) \quad (22)$$

dE_{TEL} est l'énergie linéaire transférée à la substance par la particule chargée accélérée pendant le trajet élémentaire dl .

Les lettres T.E.L. signifient Transfert d'Énergie Linéaire. On peut citer en exemple les pertes d'énergie de quelques particules :

PARTICULES :		L_{Δ} en $\text{nJ} \cdot \text{m}^{-1}$	L_{Δ} en $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$
Radiation γ	^{60}Co		
e- accélérés	$(\cong 1\text{MeV})$	0.032	0.2
Particule α	^{210}Po	14.4	90
Ions polychargés	$^{127}\text{I} (65\text{MeV})$	1120	7000

Tableau 3 Transfert d'énergie de quelques particules, pour un e^- généré dans la radiolyse de l'eau. ($1 \text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1} = 0.16 \text{nJ} \cdot \text{m}^{-1}$)

Plus L_{Δ} est faible, plus l'espace moyen entre deux paires d'ions voisines, le long de la trajectoire, est grand et beaucoup d'ions se trouvent en amas sensiblement espacés. Au contraire, plus L_{Δ} est fort, plus les amas individuels d'ions auront tendance à se chevaucher et une colonne continue d'ionisation se formera autour de la trajectoire (voir Figure 9 page 52).

On parle aussi de pouvoir d'arrêt, ou "stopping power" S , pour mesurer l'énergie dissipée dans la matière sur le trajet réel de l'électron :

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad (23)$$

Cette valeur S montre comment les paramètres de la matière traitée sont responsables de la dissipation d'énergie.

Composé	Pouvoir d'arrêt (MeV.cm ² .g ⁻¹)
HDDA	0.0147
TPGDA	0.0149
TMPTA	0.0150
D-OTDA	0.0352
D-BDTA	0.0425

Tableau 4 Pouvoir d'arrêt du diacrylate d'hexane 1,6- diol, du diacrylate de tripropylène glycol, du triacrylate de triméthylol propane, du diacrylate de di-octyle étain et du diacrylate de dibutyle étain pour un faisceau d'électrons de haute énergie (1 MeV) [48].

En comparant l'aptitude des électrons accélérés et des radiations γ à pénétrer dans la matière, on peut choisir le type de rayonnement le plus approprié au matériau polymère à traiter :

Radiation	Énergie (MeV)	épaisseur de mi-parcours des radiations γ ou trajet linéaire moyen des électrons dans l'eau (cm)
γ - ⁶⁰ Co	1.17 et 1.33	11
γ - ¹³⁷ Cs	0.67	7.5
Électrons	1	0.55
	2	1.0
	3	1.5

Tableau 5 Capacité de pénétration des radiations γ et trajet du faisceau d'électrons [34].

La profondeur de pénétration des électrons est déterminée de façon empirique par Grun, d'après des mesures d'ionisation et d'excitation en fonction de la pénétration du faisceau ou en fonction de la tension d'accélération [41].

Les mesures de Grun sur la dissipation d'énergie en fonction de la pénétration dans l'air permettent le tracé des courbes de profondeur en fonction de la dose. Il en a déduit une relation entre la portée du faisceau et l'énergie :

$$R_G = 4.57 E_0^{1.75} \quad (24)$$

où E_0 est l'énergie du faisceau incident en keV, et R_G la portée ou profondeur de Grun pour le faisceau en μm .

Ceci est valable pour E_0 entre 5 et 25 keV.

Grun a montré que la forme des courbes de profondeur en fonction de la dose est quasiment invariante pour un matériau si la profondeur de pénétration est normalisée par rapport à R_G et l'énergie par rapport à E_0 .

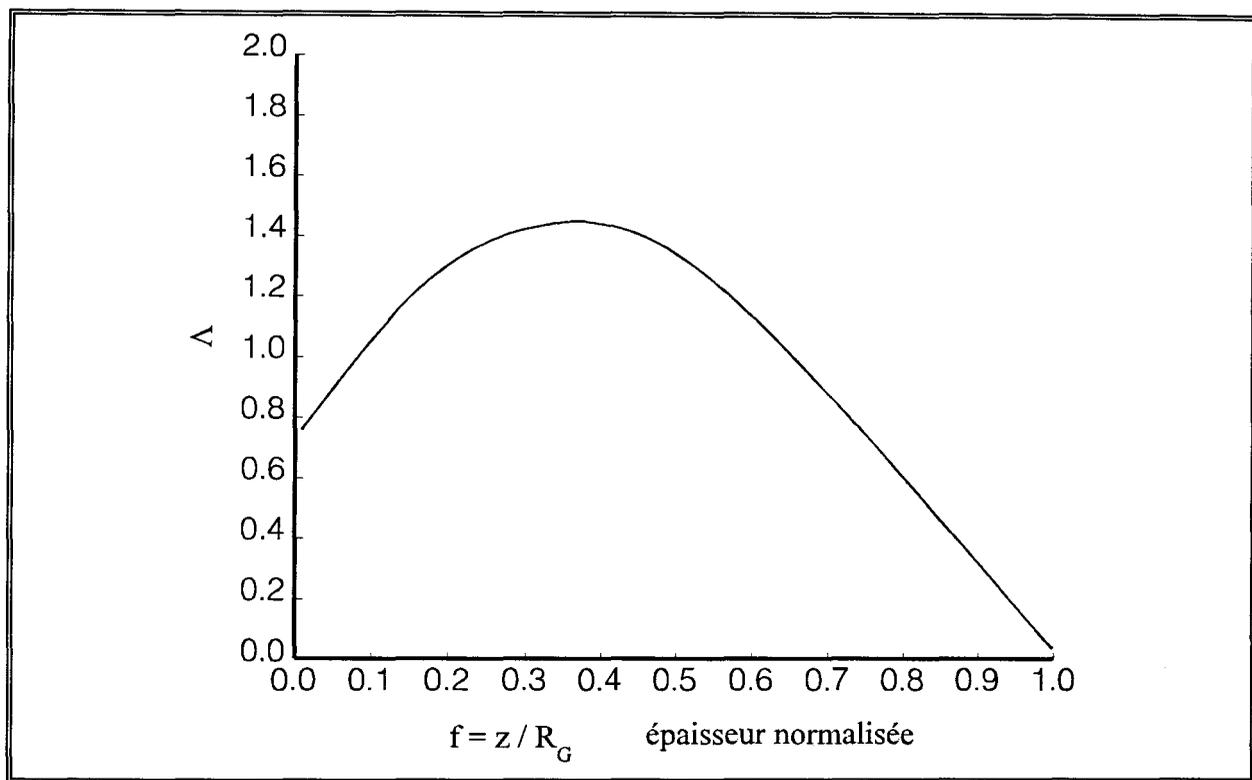


Figure 10 Fonction normalisée profondeur-dose : $\Lambda = d(E/E_0)/df$, avec $f = z/R_G$ où R_G est la profondeur de Grun.

On remarque que cette courbe passe par un maximum, à $f = 0.4$, qui correspond à la profondeur à laquelle un maximum d'énergie est déposé, soit $z = 0.4 R_G$. Les courbes tracées Figure 11 page 56, représentent l'évolution de la valeur moyenne d'énergie dissipée dans le film (dE/dz) en fonction de l'épaisseur, pour des énergies différentes du faisceau d'électrons incident. Quand l'épaisseur du film est faible face à la valeur de R_G , le pouvoir d'arrêt S est à peu près égal à dE/dz .

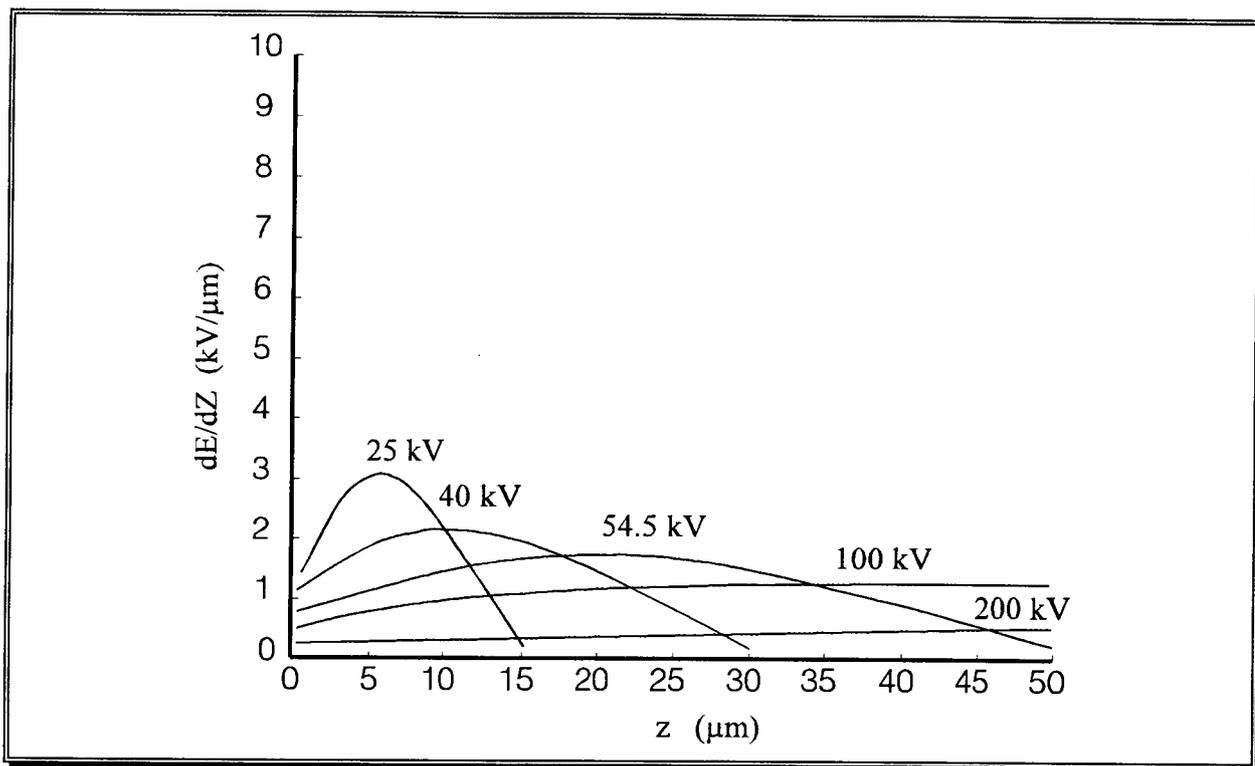


Figure 11 Tracés des énergies dissipées dE/dz , pour un matériau de densité 1, en fonction de la profondeur z .

Quand l'énergie du faisceau incident augmente, la dissipation d'énergie devient constante et très petite. Nous sommes ici dans le cas de l'accélérateur que nous utilisons puisque sa tension d'accélération est de 175 kV.

2.4 Les processus chimiques intervenant dans les polymères

Les espèces cationiques créées dans les processus d'ionisation déjà cités (Schéma 3, page 50) ont des énergies suffisantes pour se décomposer [40] :



Schéma 4 Décomposition des espèces cationiques, I) en ion, II) en radical.

Dans les polymères, le rayonnement n'induit pas que des changements chimiques mais aussi des changements au niveau des propriétés physiques à cause de la réticulation ou des scissions de chaînes. La structure chimique du polymère permet de déterminer lequel de ces deux processus sera dominant.

Le rendement du processus radiochimique est décrit par la valeur G (voir 2.3.1.3 page 44). Cette valeur représente le nombre d'événements chimiques ou physiques qui interviennent pour 100 eV d'énergie absorbée (9600kJ).

Pour un polymère ayant une distribution en masse moléculaire normale, la scission est dominante si la valeur G de scission (G_s) est plus de 4 fois plus forte que la valeur G de réticulation (G_x). Quand la réticulation domine, la masse moléculaire augmente jusqu'à atteindre une dose critique : la dose de gel (r_G). Au-delà de cette dose, un gel insoluble de polymère réticulé s'accumule [49].

En général, on peut dire que les polymères vinyliques dans lesquels chaque atome de la chaîne principale porte au moins un atome d'hydrogène, tendent à réticuler. Au contraire, un polymère ayant des atomes de carbone tetrasubstitués se dégradera assez facilement. Bien sûr il y a des exceptions à cette règle.

On peut aussi relier la valeur G au rendement quantique ou radiochimique de quantum :

$$G = \varphi \left(\frac{100}{\varepsilon_p} \right) \quad (25)$$

où ε_p est l'énergie en eV par photon ou par particule effectivement absorbés.

Dans cette deuxième partie du Chapitre 1, nous avons étudié en détail les différents types de radiations ionisantes et leurs mécanismes. Nous allons maintenant aborder les mécanismes des rayonnements UV.

3 - Bilan des connaissances des mécanismes UV

La photopolymérisation est une technique permettant une conversion rapide, à température ambiante, de matériaux liquides en produits caoutchouteux ou vitreux. Au sens strict, le terme photopolymérisation est réservé au processus de polymérisation par étapes, dans lequel chaque étape de réaction nécessite l'absorption d'au moins un photon.

Cependant, le terme est aussi largement utilisé dans un sens moins précis, c'est-à-dire pour les réactions en chaîne induites par la lumière.

3.1 Aspects mécanistiques

La lumière est utilisée pour générer des radicaux ou des espèces cationiques capables d'induire un processus en chaîne. Beaucoup d'applications de photopolymérisation utilisent de telles réactions en chaîne. Dans ces processus, la radiation utilisée est très efficace : l'absorption d'un photon peut déclencher la croissance d'une chaîne polymère de plus de 10^5 unités monomères. Même sous intensité lumineuse modérée, les réactions en chaîne peuvent être très rapides. Quand un processus par étapes ou en chaîne est utilisé pour brancher des chaînes de polymère linéaire pour former un réseau, le terme photoréticulation est utilisé. La formation simultanée de chaînes polymères et de réseau est appelée polymérisation réticulante.

Un point commun aux processus de photopolymérisation en chaîne ou par étapes, est la stabilité du mélange réactionnel dans le noir ou sous lumière jaune, quand le système n'est pas sensible aux radiations de longueur d'onde supérieure à 500 nm. A l'allumage de la lumière actinique, la polymérisation démarre immédiatement, et à grande vitesse. Un contrôle externe aussi aisé du démarrage de la réaction est très pratique pour les processus de production, spécialement pour ceux nécessitant le garnissage précis d'un moule.

Un autre point commun est que la réaction peut être effectuée localement, par irradiation laser ou exposition sous un masque.

3.1.1 Schéma réactionnel simplifié et cinétiques de photopolymérisation

Dans la représentation classique de la polymérisation radicalaire qui, à part la terminaison, tient aussi pour la polymérisation cationique en chaîne, on distingue généralement les étapes suivantes [33] :

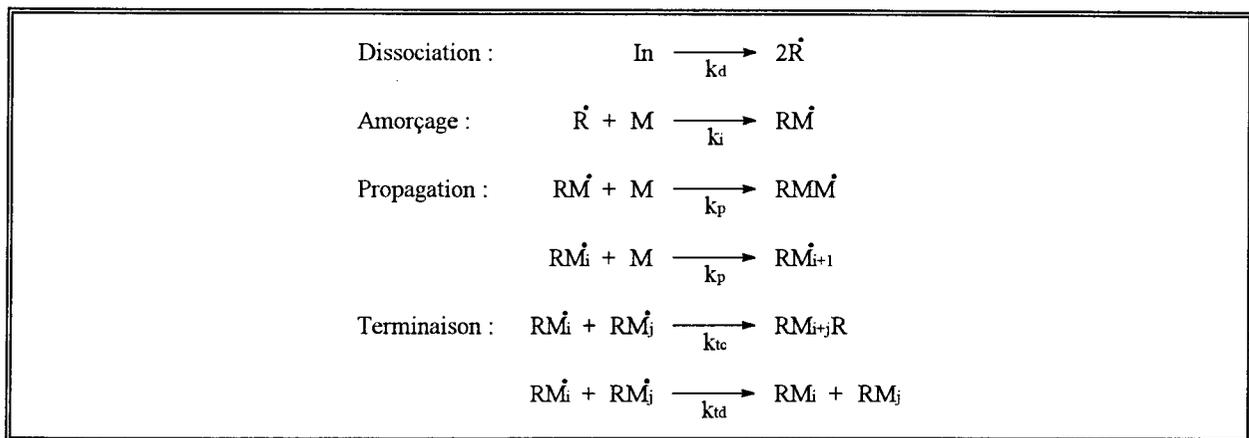


Schéma 5 Représentation des étapes de la polymérisation radicalaire.

En posant les hypothèses classiques de l'état stationnaire de la concentration totale en radicaux libres, et de l'indépendance entre réactivité et taille des radicaux en croissance, l'équation de vitesse s'écrit :

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (26)$$

où R_i est la vitesse d'amorçage, k_t la constante de vitesse de terminaison sans tenir compte du mécanisme et k_p la constante de vitesse de propagation.

Pour un amorçage induit par la lumière :

$$R_i = 2 \phi I_a \quad (27)$$

où ϕ est le rendement quantique total pour la photodissociation et l'amorçage, et I_a l'intensité de la lumière absorbée.

Dans de nombreux systèmes réels, la variation de I avec l'épaisseur ne peut être négligée, et l'équation de la vitesse s'écrit :

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{\phi I_0 (1 - 10^{-\epsilon [Am] d})}{k_t} \right)^{1/2} \quad (28)$$

où ϵ est le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde d'irradiation, I_0 l'intensité incidente, d l'épaisseur de l'échantillon et $[Am]$ la concentration en amorceur.

Dans les systèmes absorbant fortement, la vitesse de polymérisation peut varier considérablement à travers l'épaisseur de l'échantillon et à la limite aucune polymérisation n'a lieu au fond de l'échantillon. On parle d'effet écran interne.

A faible absorbance, l'intensité de la lumière absorbée s'écrit :

$$I_a = 2,3 \varepsilon I_0 [Am] d \quad (29)$$

L'équation de vitesse de photopolymérisation résultante devient alors :

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{2,3 \varepsilon \phi I_0 [Am] d}{k_t} \right)^{1/2} \quad (30)$$

Dans la photopolymérisation des films minces, on a avantage à utiliser des substrats réfléchissants, ce qui nivelle considérablement le gradient d'intensité à travers l'échantillon.

3.1.2 Problèmes spécifiques aux polymérisations réticulantes en chaîne de radicaux libres

La formation de réseau par polymérisation réticulante en chaîne a été étudiée en détail par Dušek [50]. Le traitement de Dušek est basé sur la topologie des réseaux de polymères pour lesquels les pontages par formation de cycles doivent pouvoir être négligés.

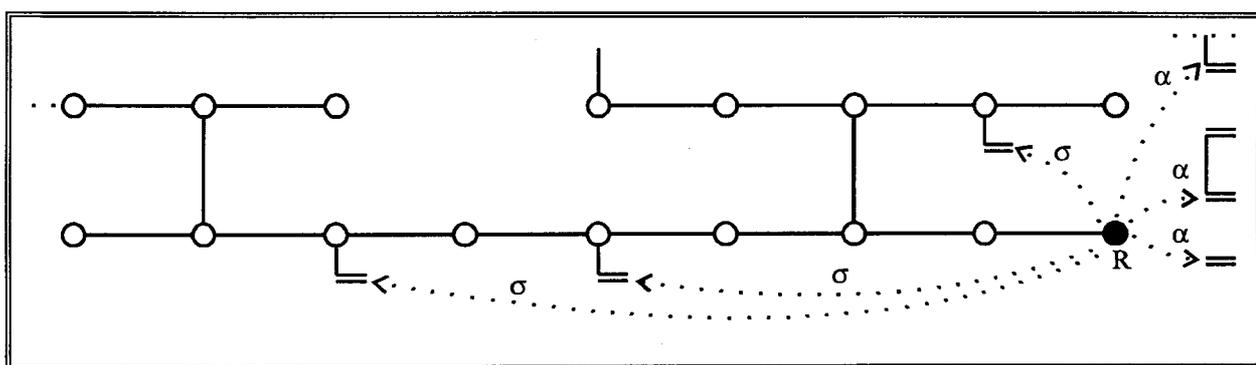


Schéma 6 Représentation des probabilités de réaction intramoléculaire (σ) ou intermoléculaire (α) du radical sur une double liaison pendante. A l'état de gel, α tend vers 0 et σ tend vers l'infini.

Les théories existantes sur la polymérisation réticulante ne peuvent rendre compte des inhomogénéités formées observées dans les systèmes réticulés plus denses [50, 51].

3.1.2.1 Effet TROMMSDORFF ou auto-accélération

Dans la polymérisation en masse du MMA, l'effet Trommsdorff commence après une période stationnaire couvrant le domaine allant de 15 à 20% de conversion. Cela permet une séparation entre les cinétiques stationnaires et autoaccélérées. Benson et North [52, 53], O'Driscoll [54-56], Ito [57] et d'autres ont tenté de décrire les cinétiques d'autoaccélération ou de gélification en introduisant une valeur de dépendance de la longueur de chaîne pour la constante de vitesse de terminaison.

Tulig et Tirrell [58] élargirent le modèle de gélification en incluant le modèle de diffusion par reptation de P.G. de Gennes [59, 60].

La polymérisation des acrylates est beaucoup plus difficile à analyser puisque la gélification commence près du zéro de conversion [57, 58, 61, 62], probablement à cause de la ramification et de la réticulation causées par le transfert de chaîne au polymère [61].

Avec la polymérisation réticulante en chaîne de monomères tétrafonctionnels non dilués, la gélification démarre presque immédiatement et actuellement de tels systèmes ne peuvent être décrits cinétiquement. Comme la cause de l'autoaccélération est physique (suppression de la terminaison de chaîne par manque de mobilité des radicaux), l'analyse cinétique généralement utilisée pour la polymérisation autoaccélérée des résines époxydes (DGEBA) par les diamines aliphatiques [63], ne peut être appliquée. Dans ce cas, l'autoaccélération a une cause chimique, à savoir la génération progressive de groupements réactifs hydroxyles qui peuvent être facilement pris en compte dans l'équation de vitesse. Ce n'est pas le cas pour la dépendance sur la conversion et la contraction de toutes les constantes de vitesse, y compris celles de transfert.

3.1.2.2 Conversion incomplète des groupements réactifs due à la vitrification

Quand des réseaux réticulés denses sont préparés par polymérisation à basse température, on observe souvent une conversion incomplète des groupements réactifs [64, 65]. Cela se vérifie pour les polycondensations comme le durcissement thermique des époxydes avec les amines, sous la T_g du polymère complètement durci [66, 67] :

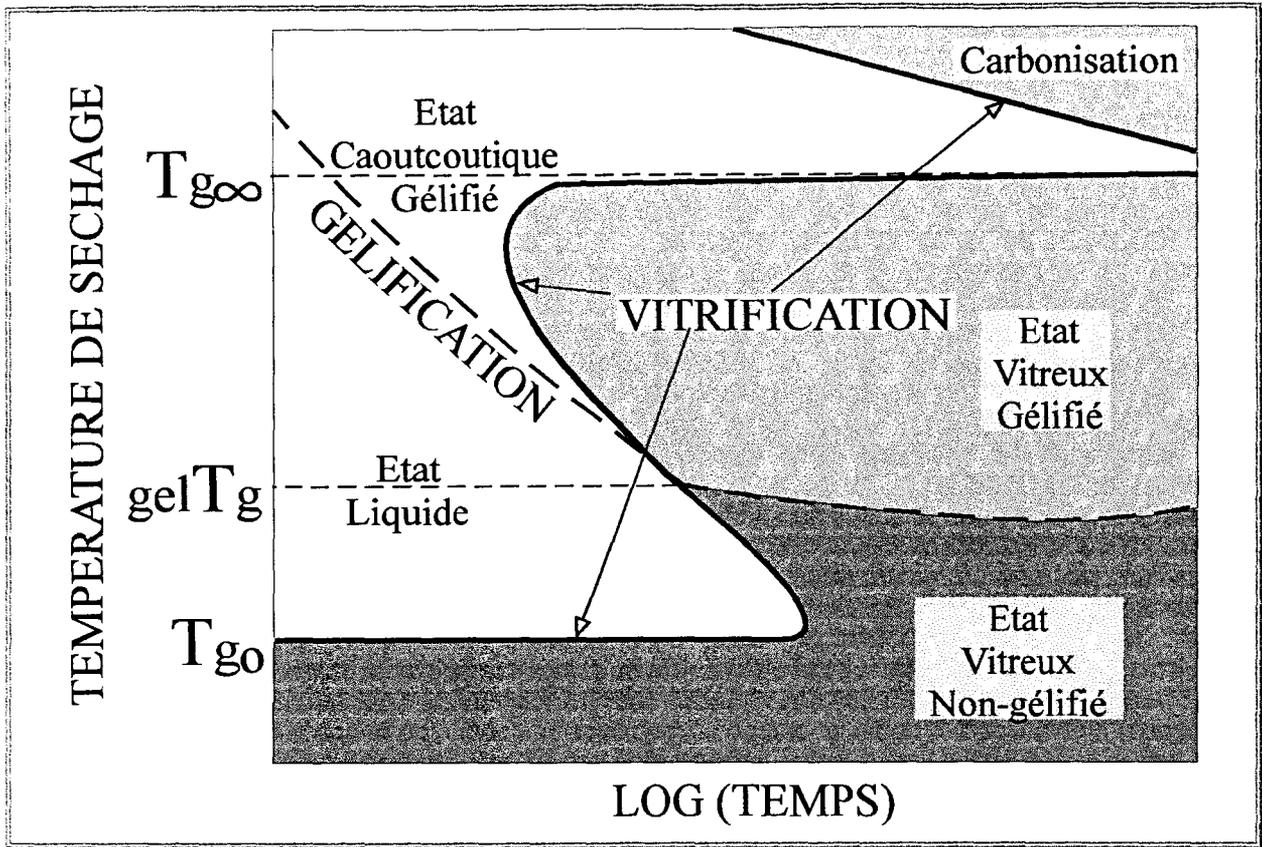


Figure 12 Diagramme général de durcissement TTT (Temps-Température-Transition).

Le tracé des temps de gélification et de vitrification pendant un durcissement isotherme en fonction de la température permet de distinguer 4 états de la matière : liquide, caoutchouc gélifié, vitreux gélifié et vitreux non gélifié (La vitrification peut se produire dans certains systèmes au-delà de la température T_g , il y a carbonisation).

Dans la polymérisation radicalaire, la réduction de la mobilité causée par une viscosité grandissante et la réticulation, supprime d'abord le processus de terminaison (autoaccélération) puis la mobilité du monomère libre : la vitesse de polymérisation se trouve limitée par la diffusion. Après plus ample réticulation, le coefficient de diffusion décroît et donc la vitesse aussi (autodécélération). A l'approche isotherme de l'état vitreux, la vitesse doit décroître de plusieurs ordres de grandeurs. Le degré final de la réaction augmente avec la température et donc la densité de réticulation du polymère aussi [64, 68].

L'affirmation, avancée au tout début des études de la photopolymérisation, que les mêmes matières peuvent être obtenues à

l'ambiante comme elles l'étaient jadis à température élevée est donc incorrecte.

L'arrêt de la polymérisation à cause de la vitrification peut bien sûr également se produire avec des systèmes linéaires. Le PMMA est probablement l'exemple le plus connu [61, 69-75]. Les constantes de vitesse de propagation et de terminaison sont établies en fonction de la conversion [70]. Le contrôle par la diffusion de la vitesse de polymérisation à conversion élevée est examiné par plusieurs auteurs [71-75].

Horie et al. ont corrélié le degré maximum de réaction avec la Tg du système monomère/polymère. Ils ont conclu que la réaction s'arrête quand la Tg vaut la température de séchage [71]. L'influence du retrait à la polymérisation sur le volume libre, et de ce fait sur la vitesse de polymérisation, a été déterminé par Balke et Hamielec aux faibles conversions. Plus récemment, Panke, Stickler, Wunderlich et Hamielec ont étudié l'influence du retrait à la polymérisation et du volume libre sur les vitesses de propagation et terminaison à très fortes conversions [73-75].

Donc, pour les systèmes linéaires, une description assez complète a été faite.

Avec les monomères multifonctionnels, cependant, la situation est différente. Il y a plusieurs raisons au manque de compréhension des vitesses et des degrés maximum de réaction. Dans le cas des composés monovinylés, il n'y a pas de doute sur la structure chimique du polymère, mais avec les monomères multifonctionnels il existe des ambiguïtés quant à la situation des groupements n'ayant pas réagi. Ils peuvent se présenter soit en monomères libres, soit en groupements pendants [76-78]. Cette ambiguïté ainsi que la faible accessibilité du réseau aux analyses chimiques et structurales ont fait qu'il y a eu beaucoup moins de progrès faits dans l'étude de la polymérisation des monomères multifonctionnels.

Une autre raison réside dans le fait que la proportionnalité entre le retrait et la conversion, généralement observé avec les systèmes linéaires, s'effondre avec les réseaux réticulés denses.

Enfin, la chimie elle-même change pendant la vitrification.

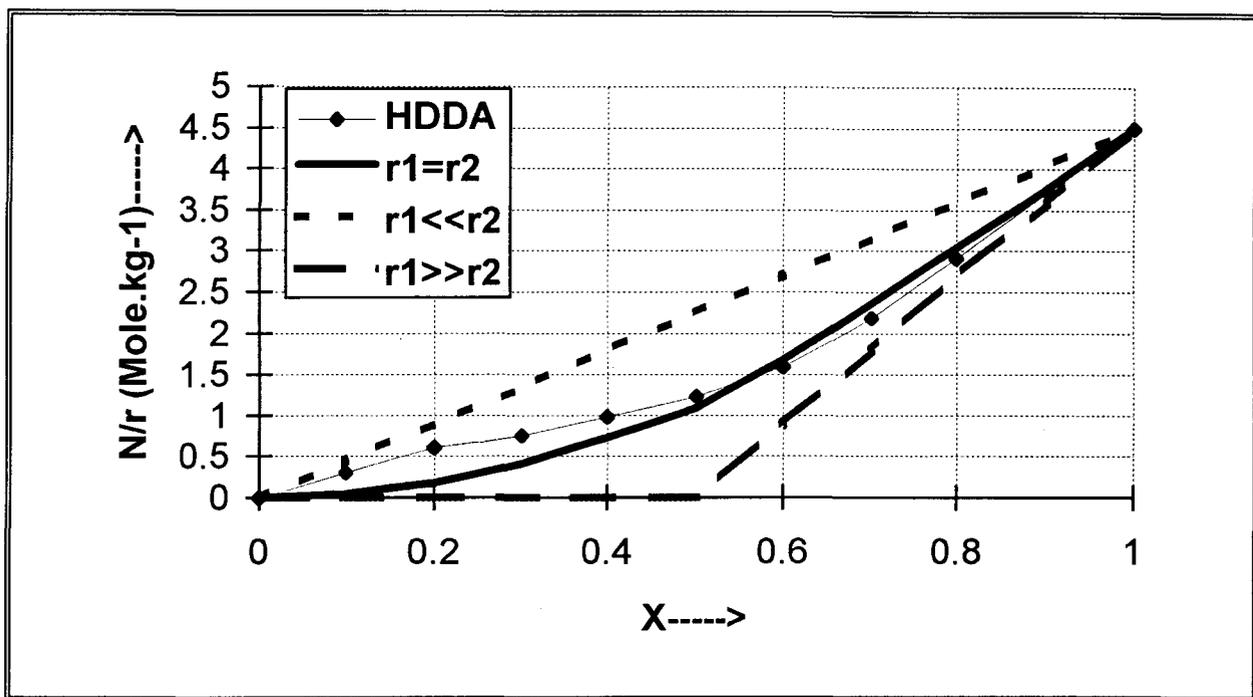
Les monomères multifonctionnels réagissent peut être à haute conversion par augmentation de la mobilité moléculaire pendant la réaction selon l'une de ces façons :

- ① élévation de la température de réaction (pourvu qu'il n'y ait pas dégradation).
- ② augmentation de la flexibilité du squelette entre les groupements fonctionnels,
- ③ réduction de la densité de réticulation en augmentant la longueur du squelette entre les groupements fonctionnels,
- ④ réduction de la densité de réticulation en copolymérisant avec des monomères difonctionnels [79, 80],
- ⑤ augmentation de la vitesse de polymérisation.

L'ajout d'un solvant inerte est généralement sans effet car une séparation de phases peut se produire [50, 81]. D'après Funke, il y a formation d'inhomogénéités dans le réseau polymère obtenu par polymérisation radicalaire, même quand le système reste compatible sur toute la durée de la réaction. Cela peut aboutir à la formation de microgels réactifs [82, 83] et de structures macroporeuses utilisées par exemple, dans les résines échangeuses d'ions et la garniture des colonnes pour la chromatographie d'exclusion.

3.1.2.3 Changements des rapports de réactivité avec la conversion et durée de vie des radicaux

Avant l'obtention de la conversion totale du monomère, la densité de réticulation n'est pas liée d'une seule façon à l'avancement de la réaction. Le vrai déroulement de la réaction d'homopolymérisation d'un monomère multifonctionnel est déterminé par le rapport des réactivités des groupements réactifs libres et pendants. La copolymérisation est souvent plus compliquée encore [50].



Graph 3 Rapport du degré de réticulation N sur la densité r en fonction de la conversion X pour HDDA. r_1 est la réactivité des doubles liaisons dans le monomère libre, r_2 est la réactivité des doubles liaisons pendantes.

Le Graph 3 représente la concentration en noeuds de réticulation en fonction de la conversion des doubles liaisons pour le monomère HDDA [33, 65] :

- si r_1 est très supérieur à r_2 , la réticulation ne commence que quand toutes les molécules d'HDDA ont réagi par une seule double liaison,
- si r_1 est très inférieur à r_2 , les doubles liaisons réagissent en paires et la densité de réticulation est proportionnelle à la conversion,
- si r_1 est égal à r_2 , le processus est un amalgame des deux cas précédents.

Le tracé de la courbe réelle montre que dans un premier temps l'addition de la molécule d'HDDA se fait uniquement par l'une des doubles liaisons.

Les radicaux piégés dans les réseaux de polymères diacrylates ont une très longue vie sous vide, à température ambiante (supérieure à 5 mois pour l'HDDA) [84].

Le monomère HDDA donne des radicaux assez stables thermiquement

mais si on élève la température à 175°C, ils disparaissent.

La deutération sélective d'HDDA en α permet d'affirmer que les radicaux piégés ont une structure de mi-chaîne et non de fin de chaîne (après arrachement d'hydrogène III^{re}) :

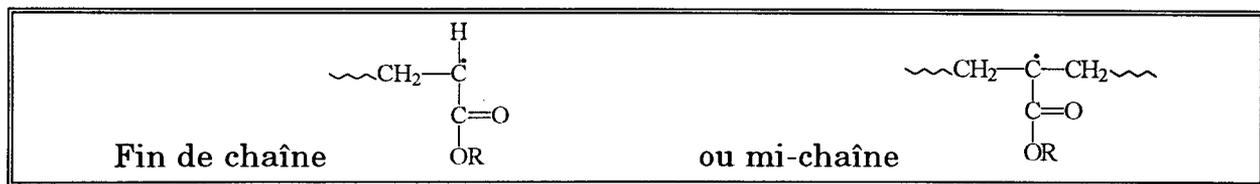


Schéma 7 Représentation de la structure des radicaux piégés dans les réseaux du polymère HDDA.

L' α,α' -dideutero-1,6-hexanediol diacrylate est obtenu par transesterification de l'1,6-hexanediol avec l'acrylate α -deuteromethyl.

La concentration des radicaux diminue partiellement après traitement thermique (à 80° ou 120°C). La chute est rapide si il y a présence d'oxygène à température ambiante mais aucun radical peroxy n'est généré.

La chaleur accroît la mobilité locale des radicaux piégés et des atomes d'H extractibles adjacents. On a augmentation du volume accessible d'un site radical donné. La conversion peut alors se poursuivre au-delà de l'état vitreux, avec une vitesse plus faible [85].

On peut suivre la diminution en radicaux sous admission d'oxygène par ESR, déterminer les peroxyes totaux et estimer le coefficient de diffusion de l'oxygène.

L'oxydation de la chaîne proposée est confirmée par la formation de plusieurs groupements hydroperoxyde par radical suivant le mécanisme de Bresler et Kazbekov :

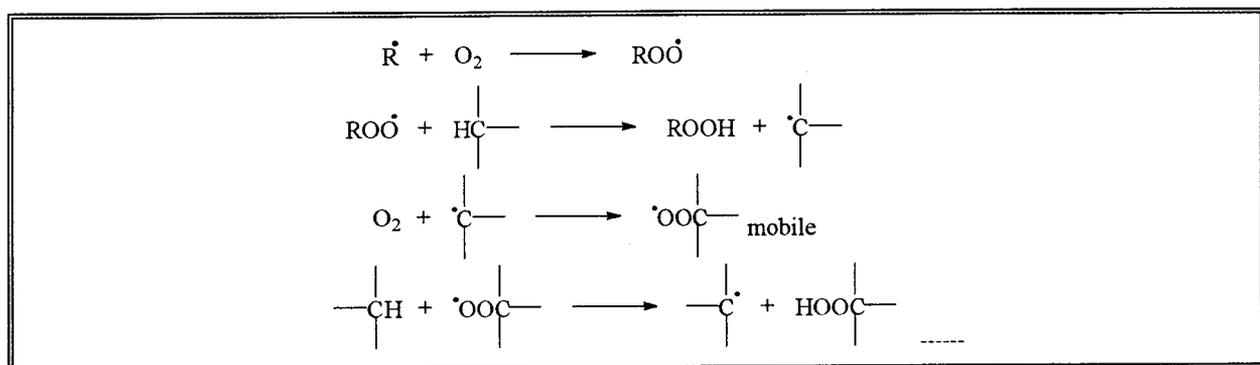


Schéma 8 Représentation du mécanisme d'oxydation de chaîne de Bresler et Kazbekov.

Dans l'HDDA polymérisé, la solubilité de l'oxygène est estimée entre 5.10^{-4} et 8.10^{-4} M (« Polymer Handbook » - 1975 - pIII-229).

D'un point de vue dynamique, plusieurs auteurs ont calculé le coefficient de diffusion de l'oxygène [84] :

- $1,2-1,7.10^{-7}$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, si 1 radical consomme 10 molécules O_2 ,
- $1,2-1,4.10^{-8}$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, si 1 radical consomme 1 molécule O_2 ,
- 10^{-8} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, polyTTEGDMA, 80°C (Barrer - Polymer - 1968 - 9 - 609),
- 10^{-7} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, polyHDDA, 80°C (Kloosterboer - Polymer - 1986 - 27 - 268).

Ce dernier point nous amène à prendre en compte le problème de la diffusion de l'oxygène. Il est important de bien maîtriser ce paramètre pour toute polymérisation radicalaire.

3.2 Mécanismes de diffusion de l'oxygène et transfert d'hydrogène

Pendant la polymérisation réticulante des diacrylates, la terminaison par combinaison directe est supprimée puisque la plupart des radicaux sont attachés au réseau macroscopique formé par gélification [86].

Le transfert d'hydrogène est proposé comme étant une alternative à la terminaison.

Pendant la polymérisation en masse des diacrylates, la gélification apparaît dès 1% de conversion des doubles liaisons.

Quand la photopolymérisation se fait à intensité lumineuse modérée, les longueurs de chaîne cinétique sont de l'ordre de 10^3 à 10^5 , la gélification en est fortement retardée (forte cyclisation et inhomogénéité).

Avec des diacrylates purs, le plus gros de la réaction a néanmoins lieu à l'état gélifié. En effet, les nouveaux radicaux formés sont attachés au réseau macroscopique et pourront difficilement se terminer par combinaison ou dismutation. On observe un effet de gel considérable ou auto-accélération. Cependant, la terminaison a toujours lieu (terminaison mutuelle des branches qui poussent aléatoirement depuis les différents sites du réseau).

Le transfert de chaîne le long du polymère augmente la mobilité des sites radicalaires dans le réseau et offre ainsi une alternative de terminaison. Cela réduit la durée de vie des radicaux et donc abaisse la vitesse de polymérisation.

En solution diluée, les macroradicaux ont une mobilité suffisante pour maintenir le processus de terminaison (formation de chaînes linéaires, où le transfert de chaîne au polymère et la formation de points de branchement réactifs n'affectent pas la vitesse de polymérisation).

En étudiant l'influence du transfert de l'hydrogène tertiaire sur la vitesse de polymérisation de l'HDDA, par deutération sélective des positions en α (voir §3.1.2.3 page 64) et par comparaison des mesures calorimétriques de vitesse, un effet isotopique important est observé [86].

De plus, la présence d'oxygène aide le transfert d'hydrogène et donc réduit la vitesse de polymérisation progressivement avec la conversion, tant qu'il y a diffusion d'oxygène.

Une concentration faible en oxygène (~60 ppm) augmente le processus de transfert et de ce fait diminue la vitesse de polymérisation. Les effets de l'oxygène augmentent d'abord avec la conversion (comme pour l'effet isotope) puis diminuent en fin de réaction probablement avec la suppression de la diffusion.

De façon générale, la vitesse de conversion des doubles liaisons ou vitesse de propagation (v_p) s'écrit :

$$v_p = \frac{k_p [C = C] v_{am}^{1/2}}{(2k_t)^{1/2}} \quad (31)$$

où v_{am} est la vitesse d'amorçage, supposée indépendante de la température, k_p et k_t sont les constantes de vitesse de propagation et de terminaison.

Le transfert d'hydrogène se ralentit considérablement avec la vitrification de l'échantillon. On a observé que des radicaux polyacrylates restent dans des échantillons stockés sous vide, à température ambiante, jusqu'à 5 mois après leur préparation. Le transfert, à l'état vitreux, est réduit géographiquement aux zones où les situations stériques sont favorables.

L'oxygène facilite le transfert d'hydrogène par la formation d'hydroperoxides dans un processus en chaîne. La présence d'oxygène, en faible concentration, affecte la vitesse de polymérisation de la même façon que le transfert d'hydrogène (alternative à la terminaison) :

- sans oxygène, les maxima des vitesses sont atteints à composition constante,
- avec de l'oxygène, le maximum se déplace vers les faibles conversions quand l'intensité du rayonnement incident décroît.

Comme la réaction se poursuit, les courbes se rejoignent probablement parce que moins d'oxygène entre dans la matrice vitrifiée. La vitesse de propagation prend la forme suivante :

$$v_p = \frac{k_p [C = C] v_{am}^{1/2}}{\left(2k_{td} + 2k_{tH} + 2k_{tO_2}\right)^{1/2}} \quad (32)$$

où k_{td} , k_{tH} et k_{tO_2} sont les constantes de vitesse de terminaison par combinaison directe, par transfert d'hydrogène et par transfert d'hydrogène causé par l'oxygène.

La valeur de k_{td} décroît plus vite avec la conversion que les valeurs de k_{tH} et de k_{tO_2} .

La terminaison directe est peu à peu remplacée par la terminaison par transfert (On peut souligner que dans les polymérisations en masse, toutes les constantes de vitesse dépendent de la conversion même quand elle s'atténue).

Nous avons vu dans cette partie que les mécanismes se produisant sous rayonnement UV ont fait l'objet de nombreuses études. Les comportements sont maintenant assez bien connus. Nous pouvons exposer assez brièvement les différentes méthodes analytiques qui ont été utilisées pour étudier ces mécanismes.

3.3 Méthodes analytiques

La caractérisation des composés traités sous rayonnement peut se faire par plusieurs techniques d'analyses différentes. Ces techniques sont la spectroscopie Infrarouge, la spectroscopie Ultraviolet, la chromatographie en phase gaz, la chromatographie liquide haute performance, la chromatographie de perméation de gel et l'analyse thermogravimétrique [87, 88].

Une technique spectroscopique particulièrement intéressante a été mise au point par Decker et Moussa [89-93] pour l'analyse en temps réel de formulations à base de composés acryliques polymérisés sous rayonnement UV, c'est la technique RTIR (Infrarouge en Temps Réel) [94, 95].

L'utilisation de la microcalorimétrie (DSC isotherme [68]) est possible pour suivre le taux de polymérisation et le degré de conversion des acrylates. Des mesures de contraction de volume (dilatométrie) sont utilisées en complément [68, 96, 97].

Dans certains cas, les concentrations en doubles liaisons C=C n'ayant pas réagi sont déterminées par spectroscopie Raman [65, 98-100].

Le paramètre le plus important des réseaux polymères est la densité de réticulation. Dans plusieurs cas, elle peut être déterminée seulement par méthodes physico-chimiques ou spectroscopiques (mesures de contraintes et de tensions basées sur la théorie cinétique de l'élasticité caoutchoutique, ou mesures de gonflement en utilisant l'équation de Flory-Rehner) [83, 101].

Il existe des méthodes fines d'investigation des intermédiaires. Ces composés ayant une courte durée de vie et une haute réactivité [34] sont analysés par ESR [102-109], par spectrométrie de masse, par radiolyse pulsée (nano- et pico-secondes) [110, 111] et par méthodes optiques spectrales et blanchiment optique pour les corps solides.

L'étude des processus intervenant dans les substances de haut poids moléculaire se fait également par spectroscopie diélectrique, par ATD et Analyse Thermomécanique, par DSC (Differential Scanning Calorimetry) [63, 64, 71, 112, 113]. Ces processus sont aussi étudiés par analyse de luminescence (chimie et thermoluminescence) [114-117].

Dans cette troisième partie du Chapitre 1, nous avons étudié en détail les mécanismes intervenant dans les réactions sous rayonnement UV et nous avons présenté les différentes méthodes analytiques utilisées. Nous allons maintenant aborder la dernière partie de ce chapitre en faisant le point sur les études faites dans le cas des réactions sous bombardement électronique.

4 - Où en est-on en EB pour les systèmes acryliques ?

Dans les traitements sous bombardement électronique, le processus de formation des radicaux libres est représenté ainsi :

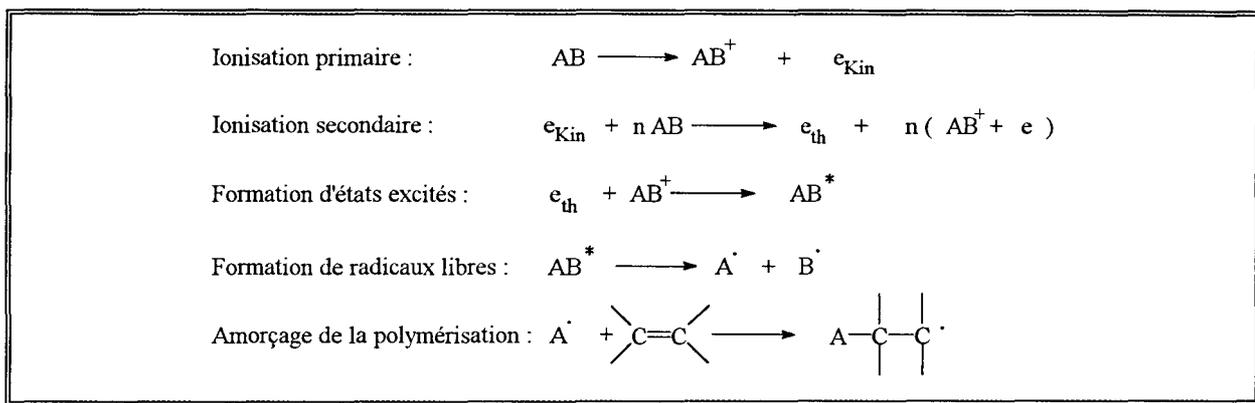


Schéma 9 Représentation du processus de formation des radicaux libres lors du traitement sous bombardement électronique. e_{Kin} est un électron à forte énergie cinétique, et e_{th} est un électron de basse énergie (\approx agitation thermique du milieu).

Nous avons vu que ce processus s'accompagne d'un grand nombre de modifications chimiques (dégradation des molécules ionisées, réarrangements, arrachement d'hydrogène), ce qui rend le mécanisme très complexe.

Pour dresser un état des lieux sur les recherches effectuées dans le domaine des systèmes acryliques traités sous bombardement électronique, nous avons orienté notre étude bibliographique autour de plusieurs thèmes.

Les principaux travaux se limitent à la description voire à l'étude des propriétés d'usage des matériaux durcis.

Nous distinguerons l'étude du vieillissement, l'étude des propriétés mécaniques et viscoélastiques des films en fonction de plusieurs paramètres et enfin nous parlerons de quelques analyses chromatographiques et spectroscopiques.

4.1 Vieillissement des revêtements durcis sous EB

Le jaunissement et la stabilité à l'oxydation de films constitués de

résines acryliques ont été étudiés par l'anglais **Norman S. Allen** au moyen de la spectroscopie infrarouge et de la spectroscopie d'absorption UV [118-123]. Les composés étudiés sont des monomères di- et tri-acrylates, fonctionnalisés par des di-amines alkyles.

La dégradation de revêtements à base de prépolymères uréthanes acryliques aliphatiques, ou époxy-acryliques aromatiques, ou polyester acryliques, et de monomères acrylates a été suivi par l'équipe belge de **Loutz, Peeters et Phillips** [124, 125].

Ils ont étudié l'influence du prépolymère en comparant des acrylates di-, tri- et hexafonctionnels et l'influence du monomère en comparant deux acrylates difonctionnels et deux acrylates trifonctionnels.

Le vieillissement a eu lieu en exposition naturelle (24 mois en Floride) et par méthodes accélérées :

- QUV-B (exposition UV et humidité),
- Sun test (exposition à la lumière, sous 45°C)
- Weather-O-Meter (exposition UV et humidité),
- Test de corrosion Kesternich (atmosphère SO₂).

Les résultats obtenus sur les indices de jaunissement, la couleur et le brillant montrent que les uréthanes acryliques aliphatiques présentent une bien meilleure résistance à la dégradation que les époxy-acryliques aromatiques, ou les polyesters acryliques. Les meilleurs résultats proviennent des formulations contenant le monomère HDDA.

Enfin l'anglais **R.S. Davidson** a comparé la dégradation de revêtements basés sur des formulations acryliques auxquelles il ajoute différents consommateurs d'hydroperoxydes. Le vieillissement est accéléré à l'aide d'un QUV-B. Il a suivi le durcissement de ces formulations par spectroscopie Infrarouge en temps réel (RTIR) et a conclu que les additifs n'interféraient pas sur le processus de polymérisation. Par contre certains additifs se sont montrés très néfastes pour les propriétés d'adhésion des films, ce qui ne peut qu'accélérer la dégradation [126].

4.2 Propriétés mécaniques et viscoélastiques des revêtements durcis sous EB

Plusieurs auteurs ont étudié les propriétés physiques des films durcis en fonction de divers paramètres :

- l'intensité de la dose, §4.2.1
- le voltage de l'accélérateur et la quantité d'oxygène, §4.2.2
- la température de transition vitreuse §4.2.3.

4.2.1 Influence de la dose

Plusieurs approches ont été utilisées pour étudier cette influence. Une étude des effets de post-polymérisation sur l'évolution des propriétés du revêtement a permis de montrer l'importance de la dose.

4.2.1.1 Étude de la post-polymérisation

Une approche indirecte a été faite par **Loutz** et **Phillips** en étudiant le vieillissement d'échantillons stockés sous différentes conditions [127]:

- à température ambiante, en absence de lumière,
- à température ambiante, à la lumière,
- à 60°C, en absence de lumière,
- sous lampe Osram Ultra Vitalux de 200W "Sun lamp".

Ils ont utilisé des mélanges de prépolymères di-fonctionnels uréthanes acryliques aliphatiques et aromatiques ou époxy-acryliques, avec des monomères mono-, di- et tri-acryliques.

Des comparaisons de dureté, d'élongation à la rupture, de force de traction, sont effectuées sur les revêtements en fonction de leur mode de stockage.

Des analyses par chromatographie en phase gaz et par spectroscopie Infrarouge permettent de déterminer le taux d'insaturations résiduelles dans chaque cas.

Ils ont ainsi mis en évidence un effet de post-polymérisation selon l'environnement choisi pour le stockage, dans les cas où les films sont traités sous faibles doses de rayonnement. Si la dose initiale est forte, l'effet disparaît.

4.2.1.2 Etude de l'élongation et de la tension de rupture

Les japonais **Fujioka** et **Fujikawa** ont testé l'élongation et la tension à la rupture de revêtements acryliques en fonction de la dose [128-133].

Ils ont constaté que l'élongation des films décroît quand la dose augmente alors que la tension à la rupture augmente, passe par un maximum puis décroît.

Les japonais **Kawate** et **Sasaki** ont fait de même avec des systèmes à base d'uréthanes acryliques et de diluants mono- et multi-fonctionnels [134].

Les américains **Sax**, **Thalacker**, **Boettcher** et **Larson** ont comparé la perméabilité des revêtements à l'oxygène et aux molécules d'eau, aux propriétés d'élongation à la rupture, de module et de force de traction, en fonction de la dose appliquée [135].

Ils ont montré que les mesures de perméabilité pouvaient être un bon moyen de contrôle du degré de durcissement.

Les américains **Johnson** et **Moorehead** ont également étudié les propriétés d'élasticité et de flexibilité, le module d'élasticité, l'élongation à la rupture et la Tg en fonction de la dose appliquée [136].

4.2.1.3 Étude du module de flexion et de la fraction de gel

Le canadien **Saunders** a étudié les propriétés de résines pour composites à base d'oligomères epoxy-diacryliques. Il a étudié la fraction de gel et le module de flexion, en fonction de la dose appliquée et mesuré les effets de l'humidité et de la température sur la Tg [137-139].

Il a défini la dose de durcissement comme étant la dose nécessaire pour maximiser la Tg des échantillons analysés. Les résines présentant à la fois un haut module et une forte Tg, sont celles durcies sous des doses raisonnables d'environ 100 kGy.

L'immersion des échantillons dans l'eau, à 100°C pendant 24 h, diminue leur Tg (effet plastifiant de l'eau, par augmentation du volume libre), mais après un séchage complet, ils retrouvent leur Tg d'origine.

4.2.1.4 Étude de la résistance au solvant et de la dureté

Dans ses travaux, l'anglais **R.S. Davidson** a suivi la polymérisation d'acrylates di- et tri-fonctionnels. Il a testé la résistance au solvant (acétone) et la dureté-crayon (pencil hardness) de ses revêtements, en fonction de la dose appliquée. Dans les deux cas, les propriétés s'améliorent avec une dose plus forte [140, 141].

Le japonais **T. Uryu** a fait des études de dureté de composés acryliques et méthacryliques [142, 143].

4.2.2 Influence du voltage de l'accélérateur d'électrons et de l'oxygène

Fujioka et **Fujikawa** ont également suivi la dureté, la résistance aux solvants et la résistance chimique, en fonction du voltage de l'accélérateur d'électron et de la concentration en oxygène dans l'azote utilisé pour l'inertisation.

Aucune influence du voltage n'a été constatée sur des films d'épaisseur 30 μm , mais quand l'épaisseur est entre 75 et 100 μm , la dureté décroît pour des accélérations inférieures à 200 kV.

La concentration d'oxygène n'a pas d'influence sur la dureté.

4.2.3 Influence de la température de transition vitreuse

Le japonais **M. Kobayashi** a étudié les propriétés viscoélastiques (module dynamique, $\tan\delta$), mécaniques (élongation à la rupture, force de traction à la rupture) et la résistance à l'abrasion de revêtements à base d'acrylates difonctionnels en fonction de la température d'analyse et en fonction de la T_g de la formulation [144].

Il a observé que la T_g augmente avec la concentration en doubles liaisons C=C présentes, que la résistance à l'abrasion est modifiée par la température, et que la perte de poids due à l'abrasion s'accroît dans la plage de température où la force de traction à la rupture devient assez faible et reste stable dans la région de l'état caoutchoutique.

4.2.4 Influence de la fonctionnalité du diluant

L'équipe hongroise de **Takacs** et **Czvikovszky** a étudié la réactivité de

systèmes à base de polyesters insaturés et à base d'époxy-acryliques aromatiques mélangés à des diluants acryliques mono-, di- et tri-fonctionnels [145].

La dureté-pendule et la fraction de gel de plusieurs revêtements ont été mesurées pour voir les effets de la dose.

Il semble que la dose nécessaire pour atteindre 60 % de dureté-pendule diminue radicalement quand la fonctionnalité du diluant choisi augmente.

4.2.5 Influence d'un ajout d'additifs

L'anglais **C. Lowe** a étudié les effets d'ajouts de pigments anticorrosion sur l'adhésion de revêtements sur le métal. Il a effectué un suivi Infrarouge de la réticulation puis a soumis ses échantillons durcis à des tests d'adhésion (crosshatch) et de résistance à la corrosion [37, 39].

L'anglais **R.S. Davidson** a remplacé les diluants acryliques usuels par des acrylates contenant un atome d'étain [48].

Les tests employés sont la résistance au solvant (acétone), la dureté-crayon, le pliage, la résistance aux acides et aux bases.

Ces nouveaux diluants donnent des films plus secs au toucher à des doses d'irradiation plus faibles, tout en étant moins efficaces pour réduire la viscosité.

L'équipe japonaise d'**Itoh** et **Shiota** a étudié plus en détail les comportements d'acrylates multifonctionnels, le Tri Acrylate de Tri- Méthylol Propane (TMPTA) et le Tri Acrylate de Penta Erythritol (PETA) sous l'effet d'addition de charges (particules de TiO_2), par des mesures de viscosité.

Ils ont lié leurs observations aux propriétés mécaniques des films (dureté) [146-148].

4.3 Analyses chromatographiques et spectroscopiques

Quelques auteurs ont suivi la conversion de leurs systèmes par spectroscopie Infrarouge, par RMN et par méthodes chromatographiques.

4.3.1 Spectroscopie Infrarouge

L'équipe hongroise **Takacs/Czvikovszky** a également étudié la réactivité de systèmes polyester insaturé/HDDA par FTIR et DSC [149] ainsi que les effets de l'oxygène [150]. Ils ont conclu qu'à faible dose (sous 30 kGy), seule l'une des doubles liaisons du monomère réagit et l'autre forme un groupe pendant qui peut réticuler. La densité de réticulation est faible, le taux d'insaturations résiduelles est élevé et le revêtement obtenu présente une faible dureté en surface. A forte dose (au-dessus de 30 kGy), la double liaison pendante commence à réagir ce qui augmente la densité de réticulation et la dureté du matériau obtenu.

L'anglais **R.S. Davidson** a effectué un suivi par spectroscopie Infrarouge Photoacoustique (PAS) de la consommation des groupements insaturés d'acrylates di- et tri-fonctionnels [140].

Il a également analysé le durcissement de systèmes epoxy-acryliques sous EB, et en parallèle sous UV.

Il a montré que le durcissement se faisait par l'intermédiaire du groupement acrylique (addition d'électron de basse énergie) et que l'ajout d'un amorceur cationique amène une participation du groupement époxyde au durcissement [151, 152].

4.3.2 Résonance Magnétique Nucléaire

L'américain **Harrell** a comparé les polymérisations du tri-acrylate de triméthylol propane (TMPTA) et de son méthacrylate analogue (TMPTMA) en RMN du solide. Il a également travaillé sur le di-acrylate 1,6- d'hexane diol (HDDA).

Il a ainsi étudié l'influence de la température et de la dose sur la T_g des composés, à partir de mesures des temps de relaxation [153-155].

4.3.3 Chromatographie

Le japonais **T. Uryu** a fait des études par GPC et DSC de composés acrylates et uréthanes-acryliques; il a aussi fait varier la température de polymérisation de ses systèmes [156-164].

Les japonais **Itoh** et **Shiota** ont étudié des composés monofonctionnels tels que l'Acrylate de 3-Phenoxy-2-Hydroxy Propyle (PHPA) et l'Acrylate de DiEthylèneglycol monoPhényl'éther (DEPA), par GPC et par mesures de viscosité [165].

Ils ont calculé les vitesses de polymérisation totales des deux composés à partir de la formule suivante :

$$R_p = \frac{k_p R_i^{0.5} [M]}{k_t^{0.5}} \propto r^{0.5} \quad (33)$$

avec R_p la vitesse de polymérisation totale, k_p et k_t les constantes de vitesse de propagation et de terminaison, R_i la vitesse d'amorçage, $[M]$ la concentration en monomère et r le débit de dose du faisceau d'électrons.

Ils ont trouvé que le R_p du PHPA contenant des hydroxyles est 5 fois plus grand que le R_p du DEPA.

Le japonais **Seto** a comparé les conversions de différentes formulations acryliques par GPC [166] :

Il a observé que la conversion d'oligomères TriAcrylates de TriMéthylolPropane (TMPTA) augmentait avec la dose totale et était indépendante du débit de dose. La vitesse de réaction étant proportionnelle au débit de dose, le mécanisme de réaction implique une terminaison monomoléculaire.

La vitesse de réaction ne dépend pas du nombre de groupements fonctionnels de l'oligomère à faible dose.

Au dessus de 3 kGy, la vitesse est plus faible pour les oligomères de haute fonctionnalité. Un gel se forme plus facilement pendant la polymérisation d'un composé polyfonctionnel, et la perte de flexibilité de la chaîne qui en résulte, ralentit la réaction.

L'équipe allemande de **Krauss**, **Langguth** et **Rummel** a analysé différentes formulations acryliques [167].

Ils ont observé de façon qualitative, les influences de la dose par chromatographie en phase gaz (GC), chromatographie liquide haute performance (HPLC), spectroscopie de masse/chromatographie gazeuse

(GC-MS), spectroscopie IRTF (ATR), chromatographie à perméation de gel, DSC et IMS.

Dans cette dernière partie du chapitre 1, nous venons de rassembler les travaux effectués dans le domaine des acrylates traités sous bombardement électronique. Nous avons pu remarquer que les études faites sont appliquées aux propriétés des matériaux étudiés. Peu de recherches ont été effectuées au niveau fondamental.

5 - Conclusion et Définition des objectifs

Au cours de ce premier chapitre nous avons exposé les résultats d'une vaste recherche bibliographique sur les traitements sous rayonnement UV et sous faisceau d'électrons.

Dans un premier temps, ces deux types de traitements ont été présentés dans leur aspect général et conjointement. Les formulations traitées sous rayonnement et la variété de leurs domaines d'application ont été citées.

Nous sommes entrés ensuite plus en détail dans les mécanismes des interactions entre les radiations et les systèmes polymérisables. Nous avons comparé les énergies des rayonnements et défini les grandeurs nécessaires à une bonne compréhension des mécanismes des radiations ionisantes. Ces raditions ont été présentées puis nous avons étudié les processus intervenant dans les polymères sous l'effet de ces radiations.

Nous avons enfin fait le bilan de ce qui a été fait au niveau de la recherche pour la compréhension des mécanismes sous rayonnement UV. La même démarche s'est ébauchée pour le bombardement électronique mais nous sommes rapidement arrivés à la conclusion que très peu de recherches ont été effectuées au niveau fondamental.

Dans les chapitres qui suivent, nous allons essayer de progresser dans l'étude des mécanismes de polymérisation réticulante des composés acryliques sous bombardement électronique.

Nous commencerons par présenter les formulations acryliques qui font l'objet de notre étude et les méthodes d'analyse que nous avons utilisées.

CHAPITRE 2.

Réactifs et méthodes d'analyse

Dans le chapitre précédent, nous avons parcouru en détail le domaine de la polymérisation sous rayonnement UV et sous faisceau d'électrons.

Nous avons vu qu'il restait encore beaucoup à faire pour expliquer les mécanismes de la polymérisation réticulante sous bombardement électronique.

Comme notre but est justement d'étudier ces cinétiques de polymérisation réticulante dans le vaste développement des systèmes acryliques, il est bon de détailler ce que sont ces systèmes, quelles sont les propriétés des divers composés et leur domaine d'application.

Une fois ces systèmes présentés, nous pourrions nous pencher sur les méthodes d'investigation dont nous disposons pour approfondir nos connaissances de ces systèmes, c'est à dire la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, la Chromatographie Liquide Haute Performance et la Chromatographie de Perméation de Gel.

Comme nous l'avons vu au Chapitre 1 §1.3.4, les systèmes acryliques sont les plus largement utilisés dans les formulations pour revêtements séchables sous rayonnement. Cela implique que les producteurs de l'industrie chimique ont fait des efforts particuliers pour synthétiser de nouvelles molécules sur mesure réunissant toutes les qualités requises pour obtenir le revêtement aux propriétés adéquates. Voici une présentation de ces systèmes.

1 - La chimie des acrylates

Dans un premier temps, nous étudierons en détail les composants principaux des systèmes acryliques, c'est à dire d'abord les oligomères puis les monomères multifonctionnels et monofonctionnels.

Ensuite les systèmes uréthane-acryliques et les monomères acryliques faisant l'objet des expériences entreprises au laboratoire, et détaillées dans ce mémoire, seront présentés.

1.1 Les formulations acryliques

Chaque composant du mélange constituant un revêtement acrylique séchable sous rayonnement, est choisi pour remplir un rôle spécifique dans le revêtement liquide non durci ou dans le matériau sec.

Voici la composition typique d'une formulation acrylique non pigmentée [168] :

Composant	Quantité (%)
Résine (oligomères)	40 à 50
Diluant réactif (acrylates multi- ou monofonctionnels)	40 à 50
photoamorceur (sauf sous EB)	5 à 10
additifs spéciaux non réactifs	0.5

Tableau 6 Exemple de composition d'une formulation acrylique.

Nous allons détailler d'abord les principaux oligomères utilisés :

- les polyester-acryliques,
- les uréthane-acryliques,
- les époxy-acryliques,
- les esters acryliques et méthacryliques.

Ensuite, nous verrons les monomères multifonctionnels puis les monofonctionnels.

1.1.1 Les oligomères

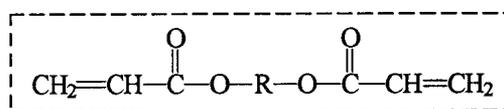
Les oligomères, à groupements terminaux fonctionnalisés, ont une masse moléculaire de faible à moyenne. Ils sont la base du matériau et amènent la plupart des propriétés finales souhaitées. Ils sont les équivalents des résines

ou liants utilisés dans les revêtements séchables thermiquement ou à l'air.

La plupart des oligomères sont synthétisés sur mesure pour avoir les propriétés adéquates avant le séchage et dans le matériau réticulé. L'oligomère idéal réunira en particulier les propriétés suivantes [169] :

- une faible viscosité en solution avec un haut poids moléculaire pour minimiser la quantité de diluant réactif à apporter,
- un faible retrait volumique après le durcissement pour diminuer les tensions résiduelles,
- une réactivité conduisant à très peu d'insaturations dans le matériau durci.

Les oligomères acryliques sont souvent très visqueux, et sont donc introduits à moins de 80% dans les formulations. La viscosité est ajustée par dilution avec des monomères mono- ou multi-fonctionnels. Tous ont la structure suivante :



où R peut être un polyester, un uréthane (polyester ou polyol), un époxy, un polyéther ou un acrylique.

Voyons d'abord les propriétés des oligomères polyester-acryliques.

1.1.1.1 Les oligomères polyester-acryliques

Les revêtements obtenus à partir des oligomères polyester-acryliques ont une bonne durabilité dans le temps. Leurs viscosités sont faibles [11].

Ils sont obtenus par condensation plutôt que par simple réaction d'addition, mais il existe dans bien des cas d'autres procédés permettant d'obtenir des structures analogues (par transestérification, avec d'autres polyesters, ...).

La réaction de condensation de l'acide acrylique avec les groupes hydroxyles terminaux d'un polyester est représentée par le Schéma 10 :

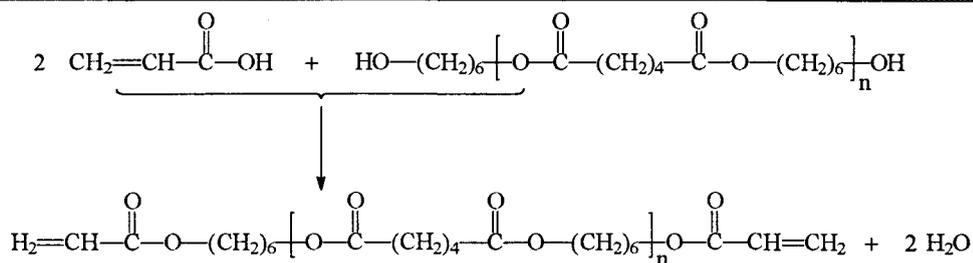


Schéma 10 Synthèse d'un polyester acrylique à partir d'acide acrylique et d'un polyester 1, 6-hexanediol/acide adipique.

L'anhydride maléique ou d'autres acides insaturés peuvent remplacer en partie l'acide adipique. La synthèse peut aussi démarrer avec un acrylate à fonction hydroxyle et un polyester fonctionnalisé dicarboxylique [35].

Les polyester-acryliques sont principalement utilisés dans les vernis de surcouche UV pour papier et carton, dans les revêtements UV pour le bois, et pour la gravure sous rayonnement UV des circuits imprimés [170].

Un grand éventail d'acides, de polyols, et de monomères acryliques donne aux formulateurs une grande flexibilité de conception de ces oligomères. Il en est de même pour les oligomères uréthane-acryliques.

1.1.1.2 Les oligomères uréthane-acryliques

Les revêtements fabriqués à partir des oligomères uréthane-acryliques présentent une résistance à l'abrasion et une flexibilité exceptionnelles [11, 134]. Ils sont aussi solides, durs et résistent chimiquement [171]. Ils présentent généralement de très fortes viscosités qui doivent être réduites par ajout de diluants multi- ou monofonctionnels [35, 172-174].

Les uréthanes modifiés acryliques sont d'un coût plus élevé et ne sont utilisés que dans des revêtements à haute performance où le surcoût se justifie. Les isocyanates aliphatiques sont moins chers que les aromatiques et sont utilisés quand le jaunissement doit être évité [175, 176].

Un grand nombre de polyéthers et polyester diols, et de polyols peuvent réagir avec des isocyanates aliphatiques (hexaméthylène diisocyanate ou HMDI, isophorone diisocyanate ou IPDI, ...) et aromatiques (toluène diisocyanate ou TDI, diphenylméthane di-

isocyanate ou MDI, ...) variés pour donner un squelette oligomère qui sera fonctionnalisé par un acrylate d'hydroxyalkyle [156] :

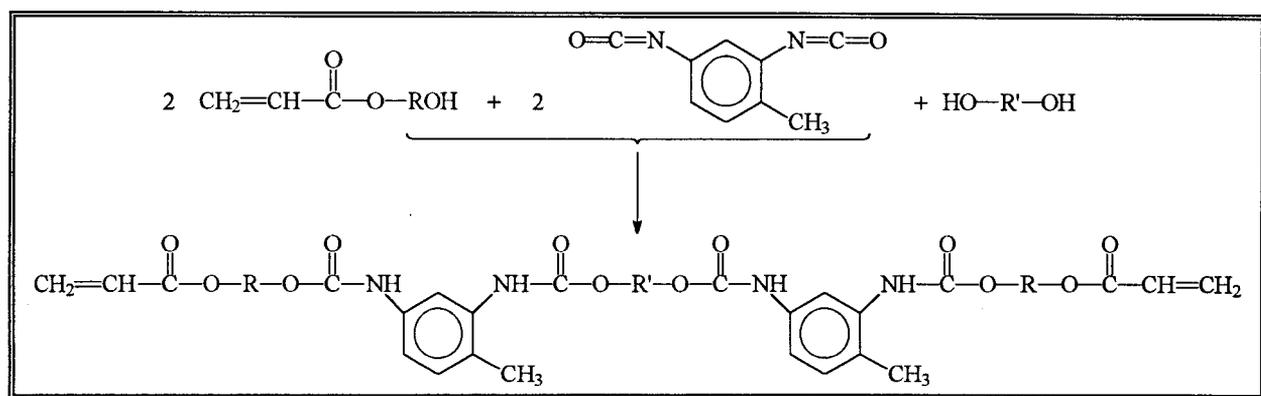


Schéma 11 Synthèse d'un polyuréthane acrylique à partir d'un acrylate d'hydroxyalkyle, du toluène di-isocyanate (TDI) et d'un diol. R' peut être un polyester aliphatique.

On peut également faire réagir des polyols polycaprolactone avec des di-isocyanates, et les fonctionnaliser par de l'acrylate de 2-hydroxypropyle. Les polyesters ou alkydes riches en hydroxyles, ayant réagi avec des di-isocyanates peuvent également être fonctionnalisés par des acrylates d'hydroxyalkyle pour donner des oligomères durcissables sous rayonnement UV.

Les formulations contenant des oligomères uréthane-acryliques sont utilisées dans les revêtements sur métal [177], les encres d'impression, les encres textiles, les revêtements pour bois et les vernis [178]. On les retrouve dans les substrats souples comme les résines vinyliques, les caoutchoucs, le papier et les textiles.

1.1.1.3 Les oligomères époxy-acryliques

Les oligomères acryliques se divisent en quatre classes [170] :

- les résines époxydes DGEBA acryliques,
- les huiles époxydées (Soja ou graines de lin) acryliques,
- les résines époxy-novolaques acryliques,
- les autres époxy-acryliques, à base de glycidyl éther de butyle, ou d'époxydes cyclo-aliphatiques.

Les revêtements à base de résines époxy-acryliques présentent une bonne adhésion, dureté et résistance chimique. Leur viscosité est

généralement élevée [11, 35].

Ils sont utilisés pour les décors sur métal, les encres d'impression [179], les encres textiles, les encres pour circuits imprimés, les revêtements pour bois et les vernis de protection.

Voici la façon dont sont synthétisés ces époxy-acryliques [1] :

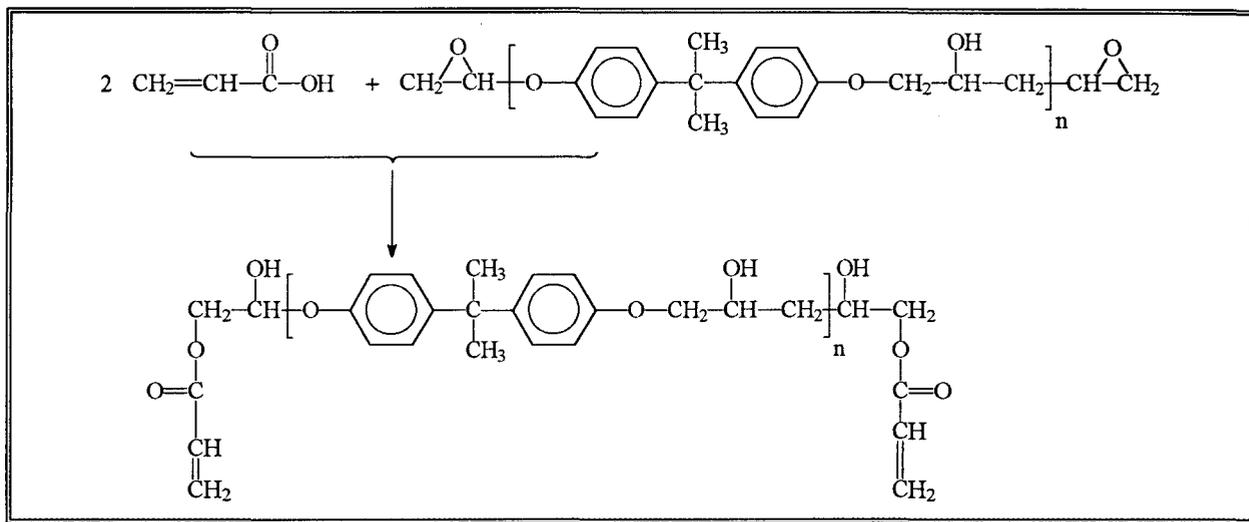


Schéma 12 Synthèse d'un époxy-diacrylique basé sur le bisphénol A, à partir d'acide acrylique et d'une résine époxyde DGEBA (diglycidyl éther du bisphénol A). Le plus souvent n varie de 0 à 4 [1, 170].

Cette réaction se fait rapidement par addition à une température comprise entre 60 et 120°C, ce qui est typique de la facilité avec laquelle se préparent ces résines époxy-acryliques par comparaison aux polyester-acryliques.

L'oligomère aromatique à base de bisphénol A est peu coûteux. Les revêtements obtenus sont durs mais ils ont tendance à se colorer à la lumière.

L'utilisation d'acides à longue chaîne carbonée à la place de l'acide acrylique permet d'obtenir des films plus souples mais moins résistants chimiquement [180].

1.1.1.4 Les oligomères polyéther-acryliques

Les revêtements basés sur ces oligomères sont résistants à l'abrasion, sont flexibles et durs. Leurs viscosités relativement basses face à celles des polyuréthanes et des époxy-acryliques représentent un avantage car une moins grande quantité de diluant réactif est nécessaire [11, 181, 182].

Ils sont obtenus par transestérification d'un polyéther avec l'acrylate d'éthyle, par exemple :

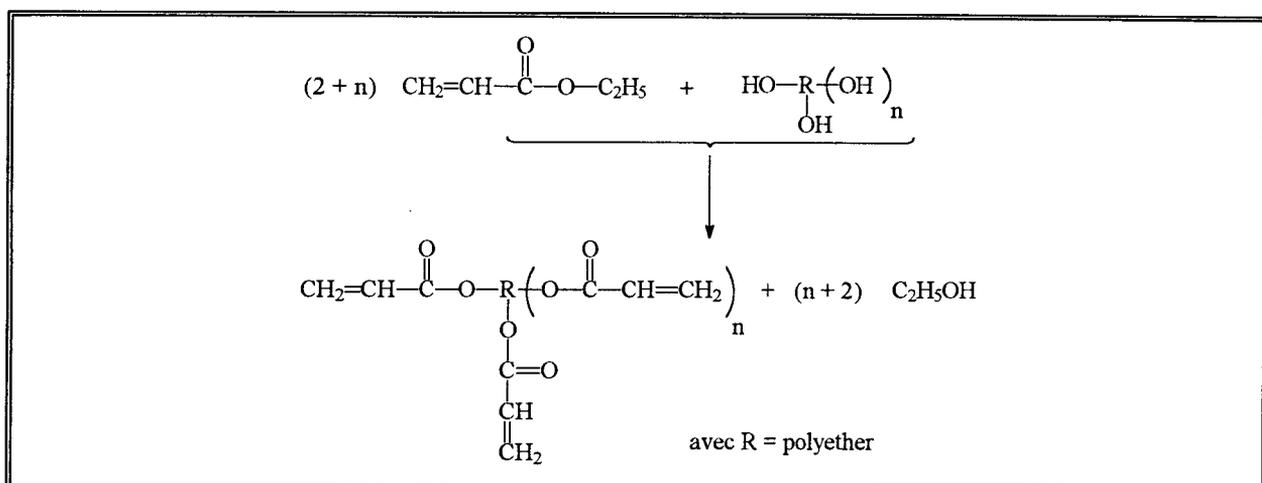


Schéma 13 Synthèse d'un polyéther acrylique à partir d'un polyéther et de l'acrylate d'éthyle.

Les polyéthers peuvent être préparés par réaction de l'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec un polyol par catalyse acide ou basique. La présence d'un groupement hydroxyle secondaire joue sur la réactivité et l'étherification peut être incomplète. L'obtention d'un polyéther se schématise ainsi :

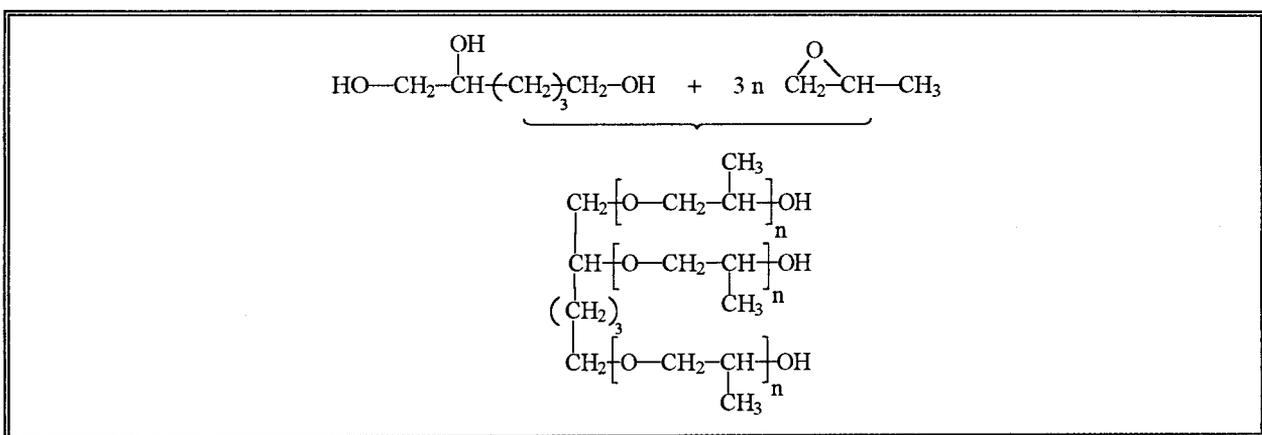


Schéma 14 Obtention d'un polyéther à partir de l'oxyde de propylène et de l'hexane 1,2,6-triol.

Les polyéthers acryliques peuvent également être obtenus par transestérification avec l'acrylate de méthyle [35].

Les polyéthers acryliques sont utilisés dans les revêtements sur substrats flexibles comme le caoutchouc, le vinyle et le papier.

1.1.1.5 Les oligomères esters acryliques et méthacryliques

La flexibilité et la dureté du revêtement sont ajustées par le choix des

monomères et leurs proportions dans le polymère acrylique.

On les obtient par acrylation d'un ter-polymère acrylique ou méthacrylique par l'acide acrylique :

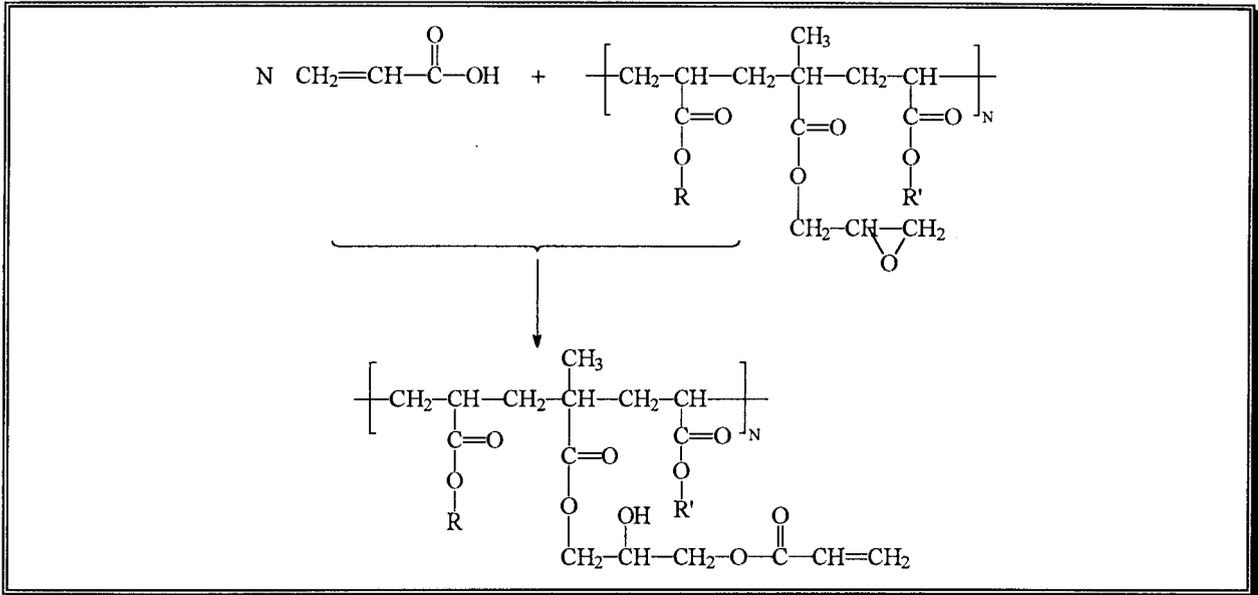


Schéma 15 Acrylation d'un ter-polymère méthacrylate de glycidyl par l'acide acrylique.

Les acrylates durcissables tant par voie thermique que radiochimique ont des qualités de stabilité qui les rendent appropriés aux applications en extérieur.

Maintenant que nous connaissons mieux les différents oligomères acryliques, nous pouvons parcourir la longue liste des monomères employés comme réticulant ou diluant.

1.1.2 Les acrylates multifonctionnels (réticulants)

Bien que l'oligomère insaturé soit le composant le plus important de la formulation pour les propriétés finales du revêtement, il est rarement utilisé seul. Souvent la viscosité est trop forte, la vitesse de durcissement trop faible, les performances déficientes. Un diluant réactif doit alors être ajouté.

Les acrylates multifonctionnels (peu volatils) sont utilisés pour baisser la viscosité, augmenter les vitesses de séchage et augmenter la densité de réticulation. Cela donne au film sec (classé comme polymère thermodurcissable) de la résistance à la traction et aux solvants, et de la

dureté.

En raison de leur haute réactivité aux rayons UV, les acrylates sont davantage utilisés commercialement.

Ils seraient dix fois plus réactifs que les méthacrylates, dont la fonction est la plus réactive après la fonction acrylique [181, 183, 184]. En effet, pour les monomères monofonctionnels, les constantes de vitesse de propagation sont de cet ordre [185] :

- $k_p[\text{acrylate de butyle}] \approx 2700 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$,
- $k_p[\text{méthacrylate de butyle}] \approx 770 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Le rapport des réactivités est déjà de l'ordre de 3.5. Ce classement vaut également si on compare les rapports $k_p/\sqrt{k_t}$.

1.1.2.1 Les monomères difonctionnels

Il existe de nombreux monomères difonctionnels, certains ne sont plus utilisés à cause de leur toxicité. C'est surtout le cas pour les diacrylates d'oligoéthylène glycol [186].

Ils sont produits par réaction de deux moles d'acide acrylique avec une mole de diol ou par transesterification. Les monomères cités le plus souvent dans la littérature sont les suivants :

- Le diacrylate d'hexane 1,6- diol ou HDDA.

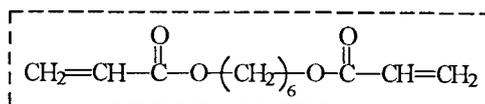
L'HDDA est l'un des acrylates multifonctionnels ayant la plus faible volatilité. Il est très irritant pour la peau [184], mais n'est pas sensibilisateur et sa toxicité orale est faible. Sa viscosité est très basse (voir Tableau 7).

Monomère	masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	viscosité à 25°C (cps)
HDDA	226	7
TPGDA	300	15
BDDA	198	6
TTEGDA	254	25
DEGDA	214	8
NPGDA	212	7

Tableau 7 Viscosité de quelques monomères acryliques difonctionnels. Pour obtenir les viscosités en mPa.s, il faut diviser par 10 les valeurs en centipoise.

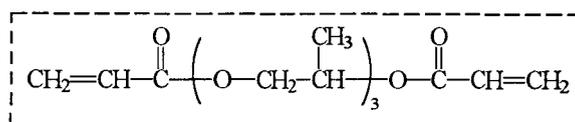
Il améliore assez efficacement la fluidité, l'étalement, l'élasticité et l'adhésion de la plupart des revêtements. Il est très réactif. Il entre dans la

composition des couches de finition des substrats souples durcissables sous rayonnement UV, des revêtements pour bois, papier et carton, et des encres de gravure [187].



- Le diacrylate de tripropylène glycol ou TPGDA.

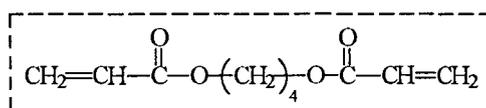
Le diacrylate de tripropylène glycol est un monomère très populaire. Sa qualité principale est son efficacité pour augmenter la vitesse de durcissement des revêtements. Sa viscosité est faible (voir Tableau 7 page 93). Il est modérément irritant et son utilisation s'est développée pour cela, aux dépens d'autres monomères diacryliques.



- Le diacrylate de butane 1,4- diol ou BDDA.

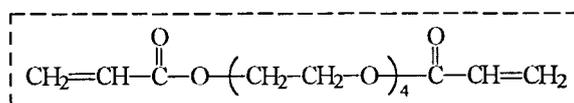
Le BDDA est un agent réticulant largement utilisé dans les revêtements pour bois [184]. Il est aussi utilisé comme diluant réactif dans les encres et adhésifs. Il est toxique et irritant au contact de la peau [181].

Son utilisation se fait de plus en plus rare en Europe et aux Etats-Unis.



- Le diacrylate de tétraéthylène glycol ou TTEGDA.

Le diacrylate de tétraéthylène glycol est un ester acrylique difonctionnel à haut point d'ébullition, et peu visqueux (voir Tableau 7 page 93). Sa plus grande longueur de chaîne apporte plus de souplesse au film sec que les agents réticulants plus courts. Les liaisons éther augmentent l'adhérence sur les supports hydrophiles. Il est couramment utilisé dans les revêtements durcissables sous rayonnement pour les décors sur métal, les papiers, le vinyle. Il irrite sévèrement les yeux et modérément la peau. Il n'est presque plus utilisé.



Citons aussi :

- le diacrylate diéthylène glycol ou DEGDA,
- le diacrylate de néopentyl glycol ou NPGDA.

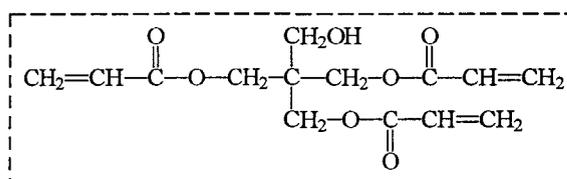
Leur utilisation se raréfie à cause de leur toxicité.

1.1.2.2 Les monomères trifonctionnels

Les monomères acryliques trifonctionnels sont moins cités dans la littérature. Leur viscosité est plus forte et ils sont plus réactifs que les monomères acryliques difonctionnels. On trouve cependant :

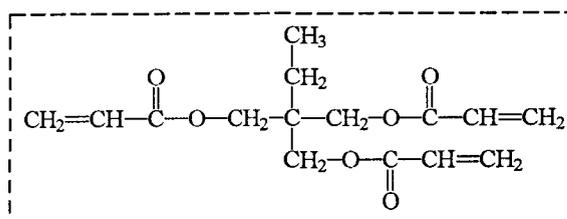
- Le triacrylate de pentaerythritol ou PETA.

Le triacrylate de pentaerythritol entre dans la composition des encres d'impression. À cause de son haut degré d'insaturations, il procure le plus fort degré de réaction photochimique et de densité de réticulation. Sa viscosité est très forte (1000 cps). Il est extrêmement irritant pour les yeux et très irritant et sensibilisateur pour la peau [184].



- Le triacrylate de triméthylolpropane ou TMPTA.

Le TMPTA possède plusieurs des qualités appréciées du PETA. Il a aussi une viscosité plus faible (100 cps) et donne une plus grande souplesse au film sec. Il est faiblement volatil. Il est moyennement irritant pour les yeux et légèrement pour la peau [183, 184, 187].



1.1.2.3 Autres monomères multifonctionnels

Voici en bref d'autres monomères acryliques couramment utilisés :

- le tétraacrylate de pentaerythritol ou PETTA,
- le pentaacrylate de dipentaerythritol monohydroxy.

Ces derniers composés possèdent des degrés variés de toxicité, incluant l'irritation des yeux et de la peau. Leur usage est limité.

Quand ils sont rajoutés en trop grande quantité, le film est moins souple et se rétracte en séchant. Il vaut alors mieux utiliser des diluants monofonctionnels.

1.1.3 Les diluants monofonctionnels

La disponibilité et l'utilisation appropriée des diluants monofonctionnels sont des qualités essentielles pour les formulateurs. Leur fonction principale est de baisser la viscosité des formulations au niveau souhaité pour l'application, sans pour cela augmenter la densité de réticulation. Les caractéristiques désirées sont l'efficacité en tant que diluant (bonne miscibilité avec les oligomères et les diluants multifonctionnels, avec baisse de la viscosité), la réactivité, la faible toxicité, la légère volatilité et l'absence d'odeur [35].

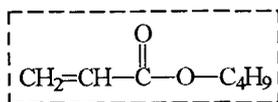
Les diluants monofonctionnels sont regroupés en deux catégories :

- les monomères monofonctionnels acryliques,
- les monomères vinyliques.

1.1.3.1 Les monomères monofonctionnels acryliques

Les acrylates à chaîne linéaire alkyle sont trop volatils (courte chaîne), ou ils donnent des films trop mous (longue chaîne). De plus, beaucoup d'entre eux ont une forte odeur. Citons simplement :

- L'acrylate de n-butyle ou ABu.



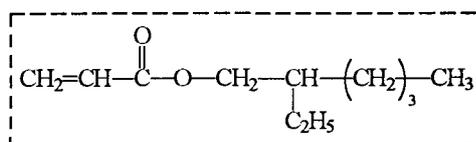
L'ABu diminue nettement la viscosité (sa viscosité est de 0.9 cps), mais il est très volatil. Il est utilisé dans le domaine des revêtements pour bois [184].

Nous pouvons à titre indicatif regarder les volatilités de quelques monomères monofonctionnels dans le tableau suivant [186] :

Monomère	Taux de perte en poids (u.a. : temps ⁻¹)
styrène	19.0
acrylate de n-butyle	17.0
acrylate de cyclo-hexyle	1.9
acrylate de 2-éthylhexyle	0.5
acrylate d'isobornyle	0.2
acrylate d'isodécyle	0.08

Tableau 8 Volatilités comparées de quelques monomères acryliques monofonctionnels.

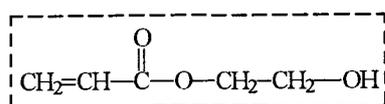
- L'acrylate de 2-éthylhexyle ou EHA.



L'EHA est trop peu réactif pour être incorporé en quantités importantes dans les revêtements traités à grande vitesse. Ce monomère à chaîne ramifiée est utilisé pour son effet plastifiant. Sa viscosité est de 1.7 cps. Son taux est maintenu sous 5% pour éviter les odeurs très fortes de monomères résiduels. C'est un des diluants monofonctionnels le plus largement utilisé mais sa volatilité, pourtant faible comparé aux autres monofonctionnels, est un désavantage [35, 184, 188].

La substitution d'un groupement polaire dans la chaîne alkyle a pour effet de baisser la volatilité mais d'augmenter la viscosité et le caractère toxique. C'est le cas du composé suivant :

- L'acrylate de 2-hydroxyéthyle ou HEA.



Bien qu'il soit très toxique, l'HEA était très utilisé avant les années 80. Les formulateurs l'ont écarté progressivement et aujourd'hui il n'est plus utilisé [184].

L'utilisation de monomères méthacryliques à chaîne alkyle présente quelques avantages mais aux dépens de la vitesse de durcissement, aussi ils ne sont pas très utilisés dans les revêtements ou les encres.

Une autre possibilité pour améliorer les propriétés des monomères acryliques monofonctionnels est d'attacher la fonction acrylique à un cycle. Cela augmente la Tg, baisse la volatilité et le retrait volumique. Les composés

suivants en sont des exemples :

- L'acrylate de dicyclopentényloxyéthyle ou DCPOA.

L'acrylate de dicyclopentényloxyéthyle est un excellent réducteur de viscosité, il est faiblement volatil et son odeur est faible. Il est moins toxique que beaucoup d'autres monomères utilisés comme diluant monofonctionnel.

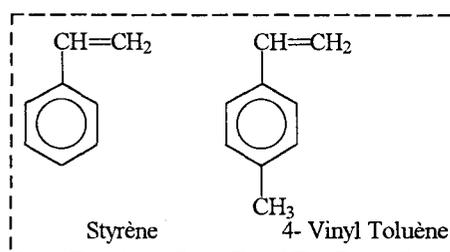
- L'acrylate d'isobornyle ou IBoA.

Malgré sa forte odeur, l'IBoA est parfois utilisé [184].

Nous venons de voir que de nombreux critères sont susceptibles d'intervenir pour retenir le monomère acrylique adéquat. Qu'en est-il pour les monomères vinyliques ?

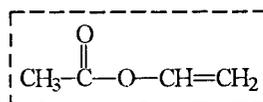
1.1.3.2 Les monomères vinyliques

Dans les monomères vinyliques, on peut citer le styrène et le vinyl toluène utilisés avec les polyesters insaturés dans les revêtements pour bois. Le vinyl toluène est plus coûteux que le styrène et présente de moins bonnes propriétés, aussi le styrène est-il plus couramment utilisé.



Citons également deux monomères qui ne sont plus utilisés à l'heure actuelle en raison de leur pouvoir cancérigène suspecté ou avéré :

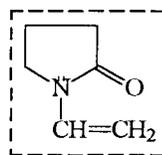
- L'acétate de vinyle ou VA.



L'acétate de vinyle copolymérise aisément avec les radicaux libres acryliques activés pendant l'exposition aux UV. Il était considéré comme peu irritant pour les yeux et pour la peau. Il est beaucoup moins odorant que les acrylates. À cause de sa volatilité, il était utilisé à moins de 5%

dans les formulations durcissables sous rayonnement UV [188].

- Le N-vinyl-2-pyrrolidone ou NVP.



Ce monomère vinylique liquide était utilisé comme diluant réactif monofonctionnel dans les encres et revêtements durcissables sous rayonnements. C'est un excellent réducteur de viscosité, relativement peu volatil et irritant. Il était réputé être l'un des diluants réactifs le moins toxique !

Que ce soit sous rayonnement UV ou sous faisceau d'électrons, le NVP seul ne sèche pas volontiers. Bien qu'il ne possède pas de fonction acrylique, il copolymérise rapidement avec les acrylates. D'après Lorenz [189], l'augmentation des vitesses de séchage observée avec le NVP utilisé comme diluant, est due à la formation de complexes à transfert de charge entre le NVP et les acrylates. Quand il est utilisé, les vitesses de séchage sont donc plus rapides et il reste moins de monomère résiduel. Son utilisation était cependant limitée par son prix et sa tendance, dans certaines formulations, à augmenter la viscosité pendant le stockage [184, 188].

Nous venons donc de détailler ce qui concernait les différents systèmes acryliques. Nous avons vu les oligomères polyester-acryliques, uréthane-acryliques, époxy-acryliques et polyéther-acryliques, ainsi que les monomères multi- et monofonctionnels qui leurs sont associés dans les différentes formulations. Voyons quelques composés et leurs propriétés dans des utilisations particulières.

1.2 Propriétés de divers composés

En général, on peut affirmer que quand la fonctionnalité du monomère augmente [190] :

- la vitesse de durcissement augmente,
- le degré de conversion limite tend à diminuer,
- la densité de réticulation augmente,
- la dureté augmente,
- la flexibilité diminue.

Un monomère avec une haute fonctionnalité donne une plus forte réticulation lors de la polymérisation ce qui augmente la stabilité dimensionnelle.

Par exemple, dans la fabrication de vidéodisque laser [65], le processus de photopolymérisation requiert des conditions strictes pour la couche dans laquelle sont stockées les informations (haut taux de durcissement, basse viscosité et décollement aisé du moule). D'autres sont liées aux spécifications du disque (stabilité des dimensions des gabarits des trous, bonne adhésion au substrat, résistance, absence d'odeur). Pour les besoins de la production, la disponibilité, la pureté, la stabilité de la composition et le coût sont aussi importants dans le choix ultime des formulations.

La flexibilité peut être améliorée par l'ajout d'un monomère auxiliaire volumineux à faible retrait volumique.

Pendant la polymérisation de di-, tri- et tetra-acrylates, toutes les doubles liaisons C=C n'ont pas les mêmes chances de conversion. Si l'une des doubles liaisons est incluse dans une chaîne, la mobilité des liaisons restantes est réduite. Si de plus en plus de molécules sont rattachées au réseau polymère par une branche, les chances de toutes les doubles liaisons C=C d'être converties baissent rapidement.

La concentration maximale de noeuds de réticulation N (mol.l^{-1}) obtenus par un diacrylate entièrement converti, est égale à sa concentration molaire puisque chaque monomère peut faire un noeud :

$$N = \frac{1000 \rho}{M} \quad (34)$$

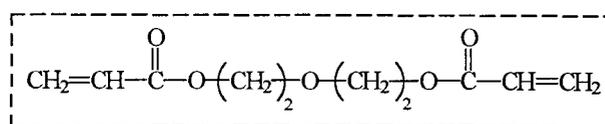
M est le poids moléculaire du monomère (g.mol^{-1}) et ρ sa densité (kg.l^{-1}).

Si on parle de la fonctionnalité f , au sens donné dans les polycondensations, chaque double liaison est considérée comme étant difonctionnelle. Pour un monomère de fonctionnalité f , puisqu'une fonctionnalité de 2 est nécessaire pour la formation de chaînes linéaires [65], on aura :

$$\frac{N}{\rho} = \frac{1000 (f - 2)}{2 M} \quad (35)$$

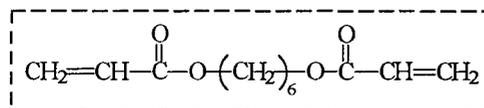
A haute température (de l'ordre de 250°C), un composé ayant un squelette long et flexible entre les groupements acryliques sera meilleur :

- diéthylèneglycol diacrylate ou DEGDA :



Un autre composé, à squelette plus long mais légèrement moins flexible, aura un plus haut taux de réticulation à température ambiante :

- diacrylate 1, 6-hexanediol ou HDDA :



À cause de leur trop forte viscosité, les triacrylates ne peuvent être utilisés comme composants principaux. Des diacrylates ont des viscosités plus appropriées, parmi lesquels TPGDA et HDDA qui ont les plus grandes réactivités. Les mélanges de TPGDA et de monomères à une seule double liaison C=C sont plus réactifs que les mélanges de TPGDA avec certains triacrylates.

Maintenant que nous connaissons mieux les composés acryliques, leurs propriétés et leurs utilisations, regardons quels sont les systèmes retenus pour notre étude.

1.3 Les formulations utilisées

Nous schématiserons ainsi les composés que nous avons utilisés :

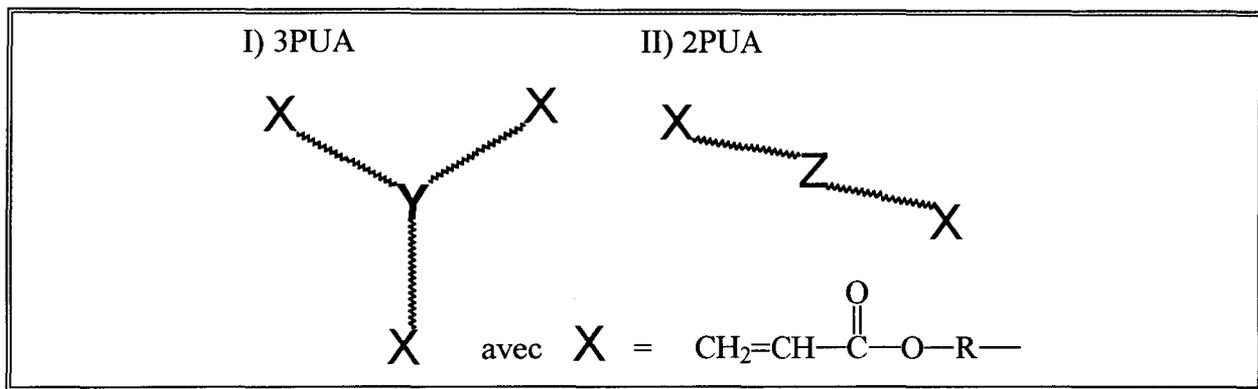


Schéma 16 Représentation des oligomères uréthane acryliques utilisés. I) poly-uréthane acrylique trifonctionnel, II) poly-uréthane acrylique difonctionnel.

Nous avons utilisé les produits suivants :

L'**Ebecryl 284** (EB284) : ce polyuréthane aliphatique acrylique difonctionnel, dilué avec 12% en masse d'HDDA, procure de la stabilité en application extérieure, de la dureté et une bonne flexibilité.

L'**Ebecryl 264** (EB264) : ce polyuréthane aliphatique acrylique trifonctionnel, dilué avec 15% en masse d'HDDA, combine une bonne réactivité, une bonne résistance à l'abrasion et il est stable en application extérieure.

L'**Ebecryl 265** (EB265) : cet oligomère est le même oligomère que l'EB264, mais dilué avec 25% en masse de TPGDA.

L'**HDDA**, ou Diacrylate 1,6- d'Hexanediol : ce monomère difonctionnel de basse viscosité, se caractérise par son haut pouvoir diluant et son excellente adhésion (bon réticulant).

Le **TPGDA**, ou Diacrylate de Tripropylène glycol : ce monomère difonctionnel est peu irritant, il permet d'augmenter la vitesse de durcissement.

Le **FC-171** est un tensioactif ajouté à certaines de nos formulations polyuréthane pour en faciliter l'étalement.

Dans le Chapitre 5 de ce mémoire, nous avons étudié seul un monomère acrylique monofonctionnel :

L'**ABu**, ou Acrylate de n-Butyle : ce monomère monofonctionnel, très bon diluant mais aussi extrêmement volatil, est stabilisé avec

environ 150 ppm de MeHQ.

Nous connaissons désormais tout, ou à peu près tout, sur les propriétés des composés que nous utilisons, voici maintenant les méthodes qui vont nous permettre d'étudier leur comportement.

2 - Les méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse que nous avons employées ne sont bien sûr pas les seules utilisées pour l'étude en surface des revêtements. Le fait que le laboratoire fasse l'acquisition d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier a influencé notre choix.

Nous disposons également de deux outils chromatographiques largement utilisés pour l'étude des systèmes polymères :

- la Chromatographie Liquide Haute Performance,
- la Chromatographie à Perméation de Gel.

Voyons d'abord en détail la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

2.1 La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

Pour suivre les cinétiques de polymérisation des produits dont nous venons de parler, nous utiliserons deux différentes techniques de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

- la réflexion diffuse,
- la transmission.

Si la transmission ne pose généralement pas de problèmes par la facilité de mise en oeuvre et l'interprétation aisée (souvent) des spectres, il n'en est pas de même pour la réflexion diffuse.

Nous allons commencer par détailler cette technique et expliquer comment nous l'avons employée dans le cas de nos films, puis nous dirons quelques mots sur la transmission.

2.1.1 Réflexion diffuse classique

Nous disposons d'un accessoire de réflexion diffuse fourni par la société PERKIN-ELMER (PEDR *accessory*). Il nous est indispensable pour analyser les échantillons en poudre :

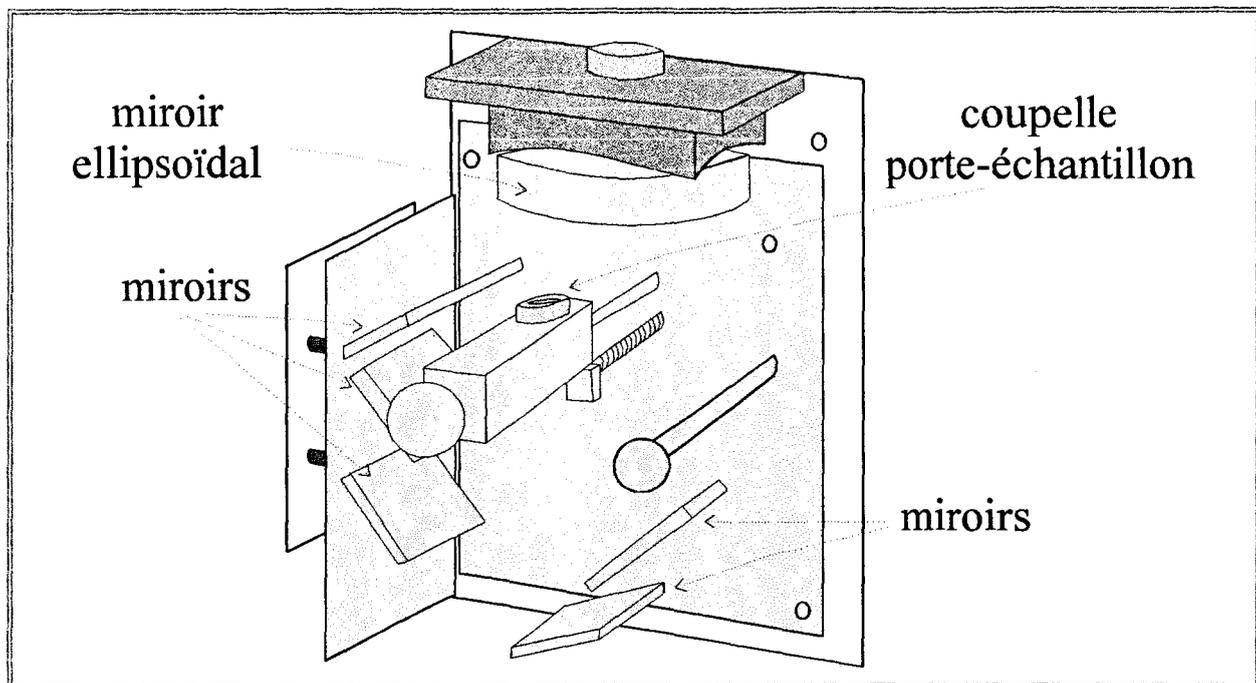


Figure 13 Accessoire de Réflexion diffuse de la société Perkin-Elmer.

Il possède un miroir ellipsoïdal (réflecteur) qui focalise le faisceau incident sur l'échantillon et collecte la lumière réfléchie en même temps ce qui permet une bonne optimisation du signal renvoyé au détecteur.

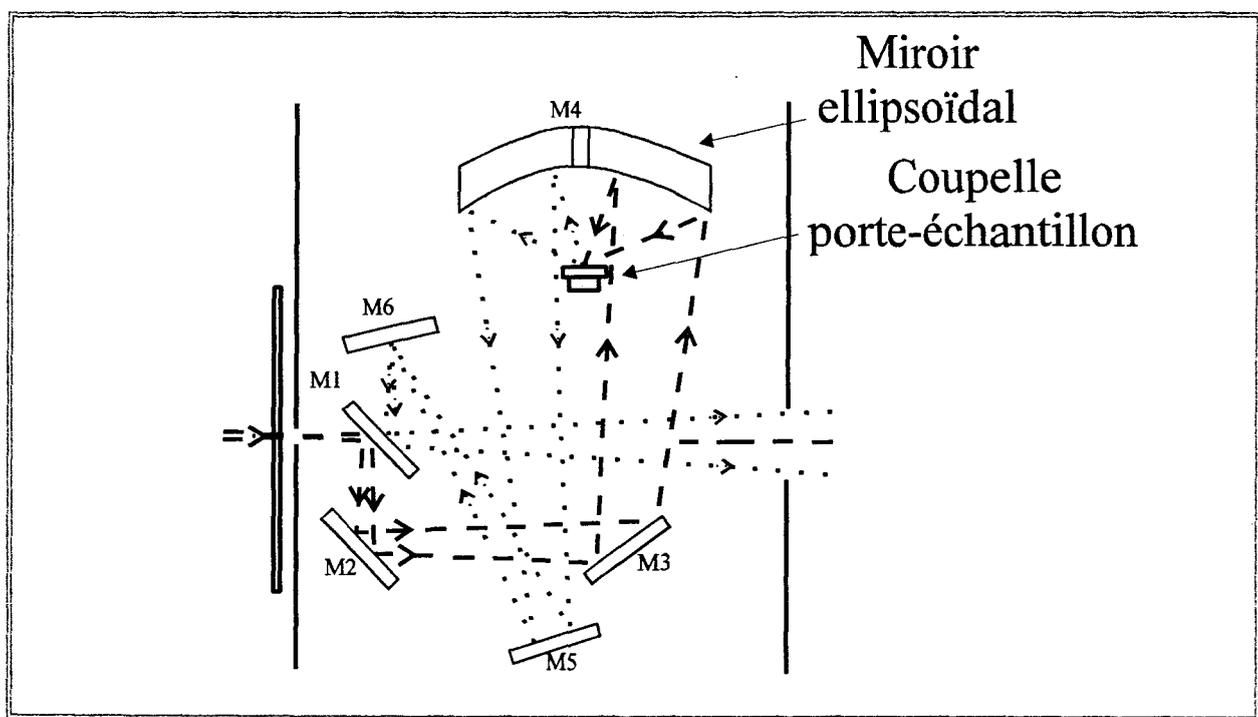


Figure 14 Diagramme du trajet optique du faisceau Infrarouge.

Le principe de cette technique est simple :

- La coupelle porte-échantillon est remplie de poudre de KBr pur, finement broyée et sèche.

- Les miroirs sont réglés manuellement, sur cette coupelle de KBr, de façon à obtenir le maximum d'énergie arrivant au détecteur.
- Le *background* est enregistré.
- L'échantillon à analyser est mélangé à de la poudre de KBr. Le mélange, à environ 10% de produit, est placé dans la coupelle.
- Le spectre est enregistré.
- L'interprétation se fait après application du traitement de KUBELKA-MUNK.

Quand le faisceau infrarouge atteint une surface solide, deux types de réflexion se produisent :

- la réflexion diffuse,
- la réflexion spéculaire (ou de Fresnel).

Le signal analysé rassemble donc ces deux composantes. Examinons les plus en détail.

2.1.1.1 Réflexion diffuse et réflexion spéculaire

La réflexion diffuse se présente comme étant la réflexion d'une surface mate. Le faisceau traverse le matériau en y subissant différents degrés de réfraction (transmission/absorption), réflexion, diffraction, dispersion et diffusion avant d'en ressortir. Le faisceau réfléchi sort du matériau selon une distribution angulaire anisotrope par rapport à la surface indépendamment de l'angle d'incidence.

La réflexion spéculaire est une réflexion provenant directement de la surface du matériau, comme la réflexion sur un miroir. Virtuellement, le faisceau ne pénètre pas la matière. Les angles d'incidence et de réflexion sont égaux et les rayons incidents et réfléchis médians dans le même plan.

Dans la technique de réflexion diffuse, l'échantillon absorbe et réfléchit le rayonnement infrarouge. Le faisceau diffusé contient des informations caractéristiques de l'absorption de l'échantillon, mais aussi une composante de réflexion spéculaire provenant des facettes des cristallites du matériau.

Le degré de diffusion de la lumière d'un matériau dépend fortement de la taille des particules. Plus les particules sont petites, plus la quantité de lumière réfléchie de manière diffuse augmente [191].

Quand la composante de réflexion spéculaire est faible, le spectre obtenu a l'apparence d'un spectre obtenu en transmission. Si elle est trop forte, le spectre sera déformé.

2.1.1.2 Distorsions spectrales causées par la réflexion spéculaire et remèdes

Si la capacité d'absorption de l'échantillon est faible, la réflexion spéculaire peut avoir pour conséquence une dispersion irrégulière anormale. Les bandes du spectre seront déformées. C'est souvent le cas pour les composés organiques.

Si la capacité d'absorption est large, une composante spéculaire forte provoquera des inversions de bandes dans le spectre. Ce phénomène est connu sous le nom de bandes de Reststrahlen [192].

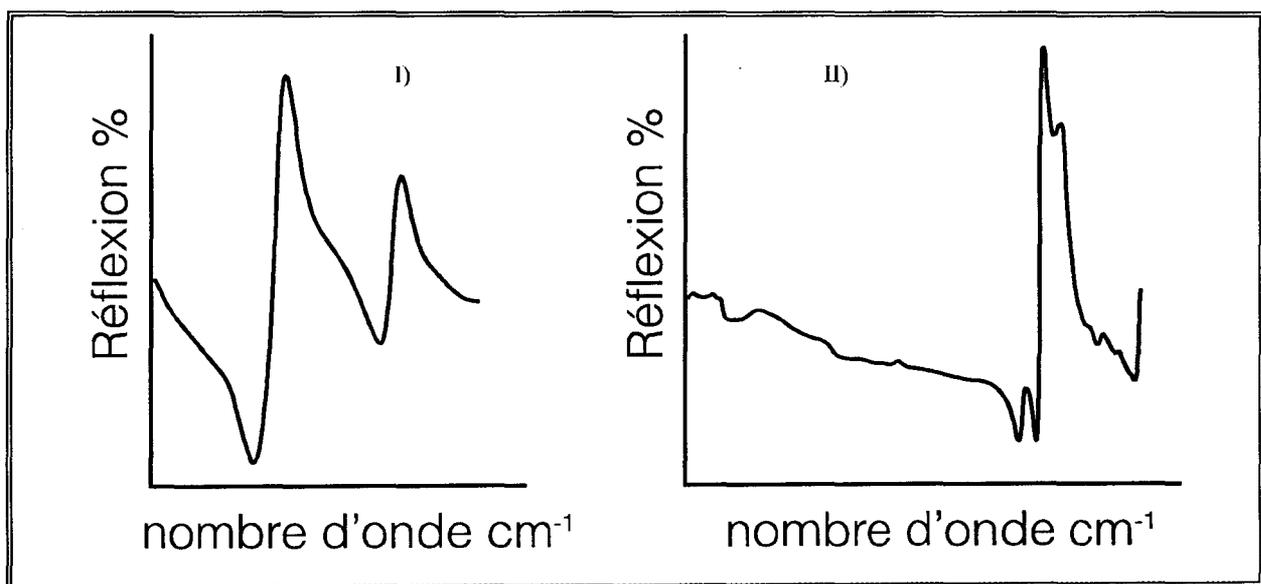


Figure 15 Déformations spectrales dues à la réflexion spéculaire. I) Dispersion anormale, II) bandes de Reststrahlen.

Ces déformations subies par les spectres doivent impérativement être corrigées si une exploitation correcte est recherchée.

Quelques suggestions sont faites pour y remédier :

- dilution de l'échantillon à 5% ou moins dans le KCl ou le KBr,

- broyage de l'échantillon pour avoir des particules de taille allant de 10 à 20 μm ,
- nivellement de la surface de l'échantillon en tapotant légèrement la coupelle porte-échantillon, sans aplatir ou sans tasser, pour éviter que les particules en surface ne soient orientées ou alignées ce qui augmenterait la réflexion spéculaire.

En appliquant ces suggestions, il est possible d'exploiter les spectres obtenus par réflexion diffuse de façon quantitative.

2.1.1.3 Mesures quantitatives par la réflexion diffuse - Loi de Kubelka-Munk

La réflexion diffuse est une technique avant tout qualitative et parfois semi-quantitative. Elle peut être utilisée quantitativement si l'échantillon et le milieu dans lequel il est dilué correspondent à certains critères. Ces critères sont basés sur les hypothèses posées pour l'équation de Kubelka-Munk.

C'est un modèle unidimensionnel, comparable à la loi de Beer appliquée en transmission, qui rend compte des modifications des intensités spectrales avec la concentration de l'échantillon pour des échantillons en poudre de profondeur infinie (une augmentation de la profondeur ne changerait pas de façon significative le spectre).

Par définition, pour que la réflexion soit diffuse, il faut que l'intensité de la lumière réfléchie soit isotrope, mais pour un échantillon en poudre, il y a à la fois dispersion et absorption. Puisque le rayon dispersé est distribué de façon angulaire, il ne peut être isotrope. Cependant, avec un nombre suffisamment grand de particules, comme dans les poudres, une distribution isotrope de la dispersion peut être obtenue.

La théorie de Kubelka-Munk relie la fonction $F(R_\infty)$ aux coefficients d'absorption (K) et de diffusion (S) [21, 193] :

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (36)$$

où R_{∞} est l'intensité recueillie ou réflectance absolue, pour une profondeur infinie.

$F(R_{\infty})$ est exprimée en unité Kubelka-Munk

Pour une faible concentration de l'échantillon, le coefficient d'absorption K s'écrit :

$$K = 2,303 \times a \times c \quad (37)$$

où a est la faculté d'absorption de l'échantillon, et c la concentration.

Il résulte de ces deux équations que $F(R_{\infty})$ est proportionnel à la concentration.

En pratique, on utilise une référence et on calcule le rapport suivant :

$$R' = \frac{R(\text{échantillon})}{R(\text{référence})} \quad (38)$$

avec du KBr ou du KCl finement broyé comme référence.

L'équation de Kubelka-Munk est établie pour des échantillons faiblement absorbant et fortement diffusant. Pour qu'un échantillon corresponde à cette relation linéaire entre $F(R_{\infty})$ et la concentration, il faut donc que :

- l'échantillon soit mélangé à un matériau non-absorbant comme des poudres de bromure de potassium ou chlorure de sodium,
- le coefficient de diffusion S soit constant à la fois sur tout le spectre et si la concentration varie sur la gamme,
- la composante de la réflexion spéculaire soit négligeable.

Ce modèle, utilisé pour interpréter des spectres de poudres, ne s'applique que pour des épaisseurs de poudres à analyser suffisamment grandes, et pour des particules de taille inférieure à la longueur d'onde du faisceau.

D'autres techniques d'échantillonnages pour la réflexion diffuse sont connues, suivant la nature des matériaux à analyser. Pour les films et les substrats enduits, trois techniques sont principalement utilisées [191] :

- l'analyse directe de l'échantillon,

- l'analyse de l'échantillon recouvert de poudre non absorbante [194],
- l'abrasion au papier de carbure de silicium ou de carborundum®.

Nous avons été amenés à développer cette dernière technique d'abrasion dérivée de la réflexion diffuse pour l'analyse de nos échantillons irradiés sur plaques d'acier ou sur films de Terphane® (voir Chapitre 3 §2.1 page 118).

Nous connaissons mieux la réflexion diffuse, technique spectroscopique très complexe il est vrai, voici maintenant quelques mots sur la transmission.

2.1.2 Transmission

Comme son nom l'indique, quand un échantillon est étudié en transmission, il est traversé de part et d'autre par le rayon infrarouge.

Par cette simple phrase, il apparaît que n'importe quel échantillon ne peut pas être analysé.

Cette technique est particulièrement utilisée pour l'analyse d'échantillons en milieu liquide, ou éventuellement visqueux. L'échantillon est soit déposé entre deux faces de NaCl ou de KBr pour des mesures qualitatives, soit analysé dans une cellule de quartz d'épaisseur contrôlée pour des mesures plus quantitatives.

Elle est aussi utilisée pour l'étude de films polymères transparents minces (jusque quelques dizaines de μm).

2.1.3 Calculs des conversions

La spectroscopie IRTF va nous servir pour suivre l'avancement de la polymérisation réticulante des formulations acryliques.

Pour les acrylates, le nombre N de doubles liaisons ayant polymérisé après passage sous le faisceau d'électrons accélérés à la dose d est calculé d'après la variation de la densité optique (DO) de la bande d'absorption IR à 810 cm^{-1} :

$$N = [C = C_{\text{Acr}}]_0 - [C = C_{\text{Acr}}]_d = \frac{(\text{DO})_0^{810} - (\text{DO})_d^{810}}{\epsilon_{\text{Acr}} \times e} \quad (39)$$

avec ϵ_{Acr} le coefficient d'extinction molaire de la double liaison acrylique à 810 cm^{-1} , e l'épaisseur du film.

Pour chacune des formulations étudiées, nous pouvons calculer la concentration initiale en double liaison acrylique $[C=C_{Acr}]_0$ à partir des masses moléculaires et des fonctionnalités de chaque constituant :

$$[C = C_{Acr}]_0 = \frac{m \times f_m}{\overline{M}_m} + \frac{(1 - m) \times f_o}{\overline{M}_o} \text{ en mol.g}^{-1} \quad (40)$$

avec m la proportion de monomère dans la formulation, \overline{M}_o et \overline{M}_m les masses moléculaires de l'oligomère et du monomère, f_o et f_m les fonctionnalités respectives de l'oligomère et du monomère.

Nous pouvons déterminer les taux de conversion de la fonction acrylique :

$$C = \frac{[C = C_{Acr}]_0 - [C = C_{Acr}]_d}{[C = C_{Acr}]_0} \text{ en \%} \quad (41)$$

ou encore :

$$C = \frac{(DO)_0^{810} - (DO)_d^{810}}{(DO)_0^{810}} = 1 - \frac{(DO)_d^{810}}{(DO)_0^{810}} \text{ en \%} \quad (42)$$

Comme l'équation (39) prend en compte l'épaisseur du film, on peut corriger les éventuels effets de contraction pendant la polymérisation, en utilisant une bande de référence qui ne bouge pas pendant l'expérience [195].

La spectroscopie a été largement utilisée pour étudier la cinétique de polymérisation de nos formulations, mais nous avons aussi utilisé, de façon moins systématique, deux techniques chromatographiques : l'HPLC et la GPC.

2.2 La Chromatographie Liquide Haute Performance

La chromatographie liquide haute performance ou HPLC est décrite comme étant une méthode d'analyse très pratique pour déterminer les vitesses de polymérisation, R_p , c'est à dire les vitesses de disparition du monomère pendant la polymérisation [4].

Les échantillons polymérisés doivent être soumis à une extraction dans un solvant choisi, puis l'extrait recueilli est filtré puis injecté en HPLC pour analyser la quantité de monomère n'ayant pas réagi.

Cette technique est souvent complémentaire de méthodes photocalorimétriques. Par exemple, des échantillons de DSC peuvent être soumis à extraction après la procédure de polymérisation, puis l'extrait injecté directement en HPLC pour permettre de comparer les résultats de conversions obtenus par les deux techniques.

Pour nos analyses, nous avons couplé l'HPLC à un détecteur UV.

2.3 La Chromatographie de Perméation de Gel

La GPC est une des techniques utilisées pour la détermination des masses moléculaires. C'est une méthode de routine pour la détermination des masses moléculaires moyennes et des distributions de masses moléculaires des polymères [196].

Grâce à une courbe d'étalonnage, on détermine la masse moléculaire moyenne en poids et la masse moléculaire moyenne en nombre assez facilement. Les échantillons à analyser doivent être dissous dans un solvant, souvent le THF, puis filtrés, avant injection.

Cette technique est très intéressante par le fait qu'elle ne nécessite éventuellement que de très faibles quantités d'échantillons.

C'est une technique de chromatographie liquide, dans laquelle les molécules sont séparées selon leur taille, c'est à dire suivant l'ordre de grandeur de leur volume hydrodynamique en solution [197]. Comme pour l'HPLC, il suffit d'injecter l'échantillon de polymère polydisperse filtré dans un éluant passant à flot continu dans les colonnes adéquates. Le volume d'élution est inversement proportionnel à la taille des molécules.

Un inconvénient majeur est le fait qu'il n'est pas possible de faire la différence entre un polymère ramifié et un polymère linéaire qui auraient la même masse moléculaire. De plus, les interactions entre macromolécule et solvant, dépendantes de la concentration, peuvent faire varier le volume hydrodynamique des macromolécules ce qui est source d'erreurs.

Le détecteur utilisé est un réfractomètre différentiel. L'étalonnage se fait au moyen d'étalons polystyrène de masses moléculaires connues.

CHAPITRE 3.

Étude par spectroscopie
Infrarouge à Transformée de
Fourier de Polyuréthanes
Acryliques traités sous
faisceau d'électrons

Pour suivre les cinétiques de polymérisation des produits étudiés dans ce chapitre nous utiliserons deux techniques différentes de la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.

D'abord nous serons amenés à décomposer les profils de conversion dans l'épaisseur de nos films grâce à une technique basée sur le principe de la réflexion diffuse spécialement mise au point à cet effet. Cela permettra d'évaluer le profil de conversion à l'intérieur des films.

Une fois ces profils établis, nous analyserons en transmission nos formulations pour étudier l'influence de divers paramètres sur la conversion. Après avoir attribué les bandes caractéristiques des spectres d'acrylates, et analysé les comportements cinétiques, nous examinerons les effets :

- de la fonctionnalité du prépolymère,
- de la nature du diluant réactif,
- de la variation du débit de dose.

1 - La problématique

Dans le domaine des revêtements traités sous rayonnement UV, nous avons cité une technique d'analyse très commode pour le suivi en temps réel des cinétiques de photopolymérisation ultra-rapide (voir Chapitre 1 §3.3 page 70) :

- la spectroscopie RTIR.

L'analyse de l'échantillon par spectroscopie infrarouge et l'irradiation sous rayonnement UV sont simultanées (voir Schéma 17).

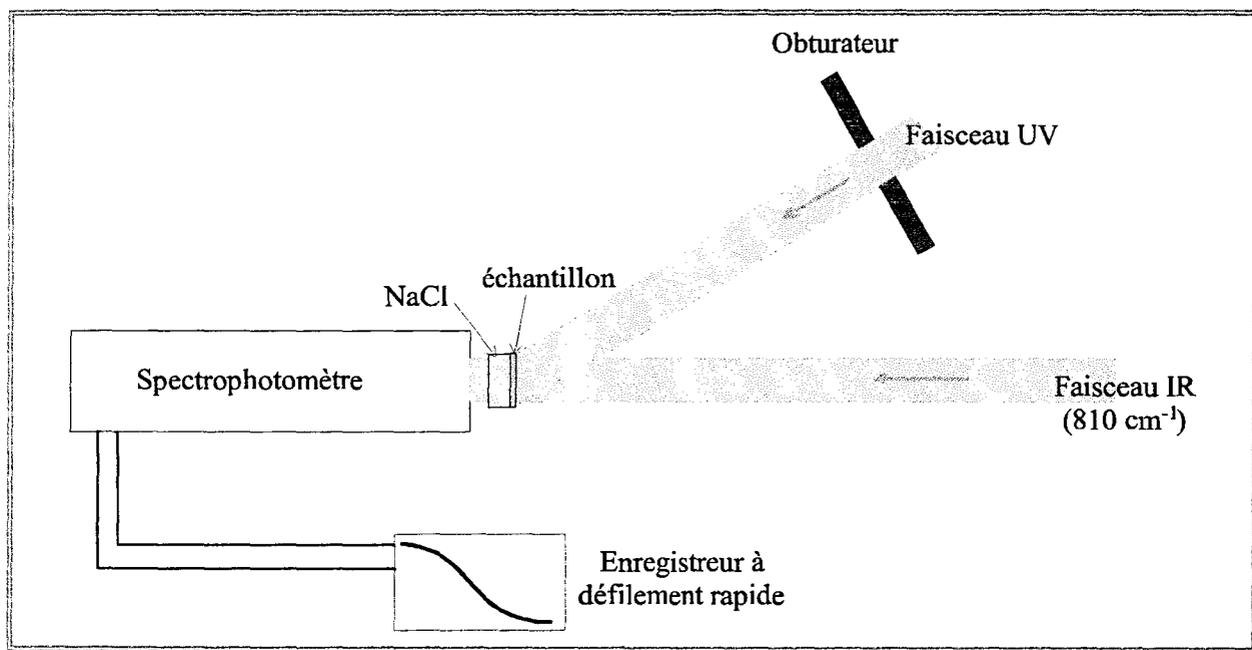


Schéma 17 Dispositif permettant l'étude en temps réel de photopolymérisations ultra-rapides [198].

Malheureusement, cette technique, mise au point par C. Decker, n'est pas adaptable au suivi des cinétiques de polymérisation sous faisceau d'électrons. Nous ne pouvons pas analyser l'échantillon pendant qu'il traverse le rideau d'électrons.

Notre but est de suivre les cinétiques de conversion de monomères irradiés sous faisceau d'électrons par infrarouge à transformée de Fourier en utilisant la technique classique qu'est la transmission.

Comme nous ne pouvons pas opérer en temps réel, nous allons traiter nos échantillons par petits incréments de dose jusqu'à atteindre

la dose totale voulue.

Entre chaque incrément, l'échantillon sera analysé par spectroscopie infrarouge et chaque spectre enregistré permettra de reconstituer point par point la courbe représentant la conversion du monomère étudié.

Avant d'appliquer cette méthode, il nous est apparu indispensable de vérifier que les conversions observées pour un monomère donné, sous l'application de différents incréments de dose, sont bien identiques. Cependant, l'homogénéité du processus de polymérisation sur les épaisseurs traitées doit avant tout être vérifiée.

Pour cela, nous avons donc utilisé la technique d'abrasion dérivée de la réflexion diffuse, en y apportant quelques améliorations.

Dans un premier temps, nous allons donc étudier les différents paramètres à mettre au point pour parfaire la méthode d'analyse par abrasion. Les formulations utilisées seront présentées puis nous discuterons la qualité des spectres obtenus. Nous fixerons les paramètres pouvant influencer sur les cinétiques reconstituées et enfin nous essayerons de valider notre technique en présentant les conversions obtenues à partir de différents incréments.

2 - *La mise au point des analyses*

Nous utilisons pour l'analyse de poudres un accessoire de réflexion diffuse de la société Perkin-Elmer (PEDR *accessory*). La lecture d'un article de Spragg [199], nous a suggéré l'utilisation de cet accessoire d'une façon détournée. Nous avons appelé cette technique le grattage.

Pour nous assurer que les expériences entreprises sont bien fiables, il est nécessaire de bien étudier les techniques que nous utilisons. Nous devons faire attention à bien maîtriser tous les paramètres.

Une mise au point préalable de la technique de grattage était nécessaire.

Dans un premier temps nous avons étudié différents paramètres influant sur la qualité des spectres obtenus par la technique d'abrasion.

2.1 La technique de grattage

Le principe de la réflexion diffuse ou DRIFTS (Diffuse Reflectance using Infrared Fourier Transform Spectrometry) a été détaillé au Chapitre 2 §2.1.1 page 104.

Le principe de la technique de grattage est basé sur l'utilisation de la réflexion diffuse. Il s'agit en effet d'analyser la poudre recueillie par abrasion de la surface de nos films au moyen de pastilles de papier de verre.

Pour étudier la profondeur des films, nous aurions pu utiliser une technique plus classique : la spectroscopie IRTF photoacoustique [191, 200-207]. Cette technique attractive par le fait qu'il n'y a pas destruction de l'échantillon étudié est assez difficile à mettre en œuvre [208]. Une démonstration a d'ailleurs été faite de l'accessoire de photoacoustique sur nos films par la société Perkin-Elmer, cela ne nous a pas convaincu d'orienter nos analyses dans cette voie. Nous avons préféré poursuivre nos études par la technique d'abrasion.

Cette technique est peu citée dans la littérature et rarement à des fins quantitatives.

Pour nos analyses nous avons utilisé du papier abrasif au carbure de silicium. Des pastilles de papier abrasif sont frottées sur la surface du revêtement pour en décoller des grains de matériau polymère aussi fins que possible. Cette pastille est ensuite analysée par infrarouge à transformée de Fourier à l'aide de l'accessoire de réflexion diffuse déjà cité.

2.1.1 Le principe

Au moyen d'un emporte-pièce fabriqué sur mesure, nous découpons dans du papier abrasif au carbure de silicium (de grain ou d'indice 600), des pastilles adaptées à la taille de la coupelle porte-échantillon de l'accessoire de réflexion diffuse.

L'indice du papier abrasif est choisi en fonction de la dureté du revêtement à analyser. Plus le revêtement est dur, plus il faudra augmenter l'indice du papier abrasif.

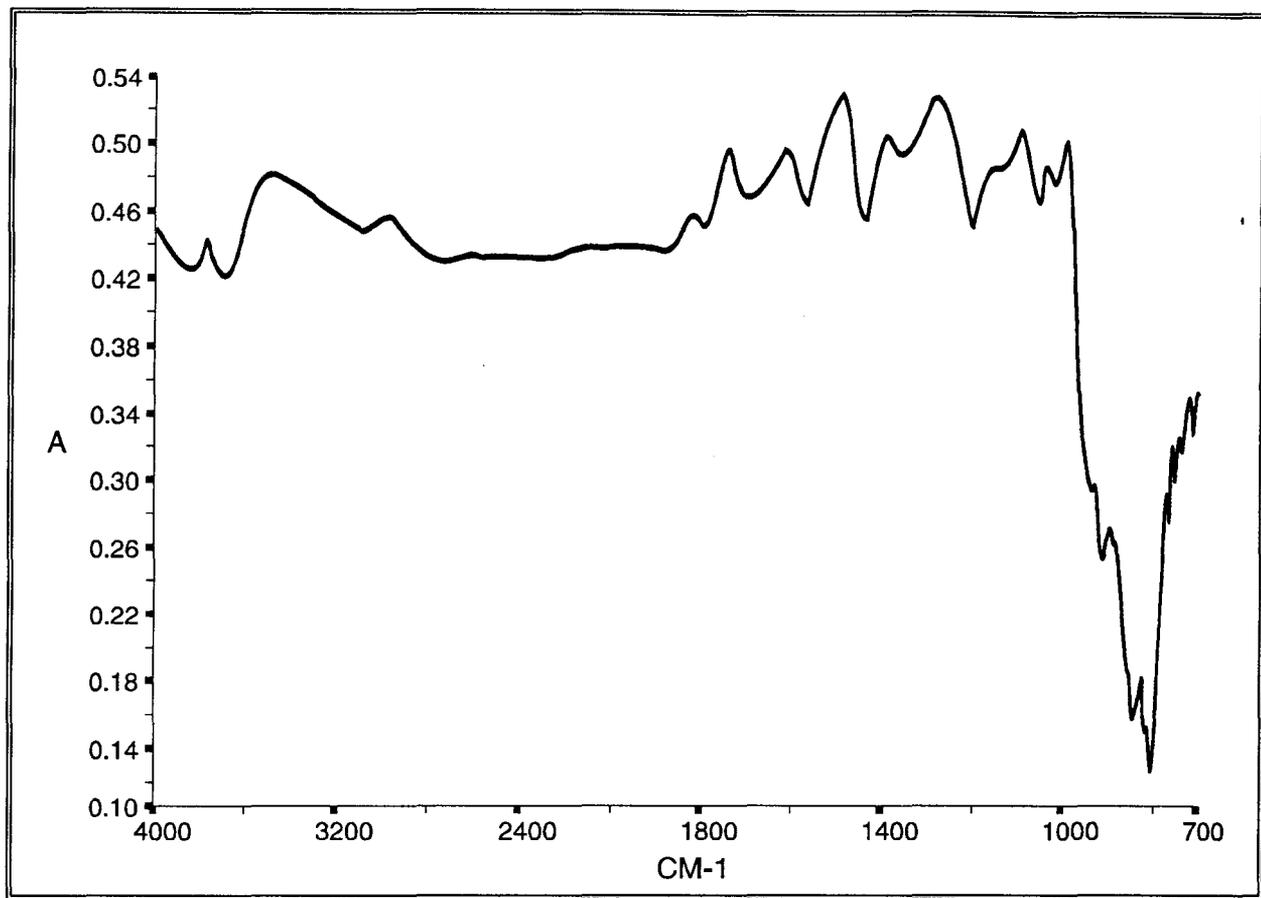
Ces pastilles, collées avec un adhésif double-face sous un poids calibré, nous permettent de gratter en surface les films durcis par irradiation, en effectuant un aller-retour sur la plaque. Une faible quantité de poudre adhère au papier abrasif.

La pastille est placée sur la coupelle et est ainsi analysée.

Les spectres obtenus présentent un bruit de fond assez important aussi nous devons accumuler un nombre relativement grand de balayages (au minimum 32). Nous interprétons les spectres ainsi obtenus sans le traitement de Kubelka-Munk puisque nous ne sommes pas dans les conditions requises d'application de ce traitement (voir Chapitre 2 §2.1.1.3 page 108).

2.1.2 Analyse du papier de verre choisi

Le papier abrasif d'indice 600 a été choisi pour l'analyse de nos échantillons. Voici l'allure du spectre obtenu :



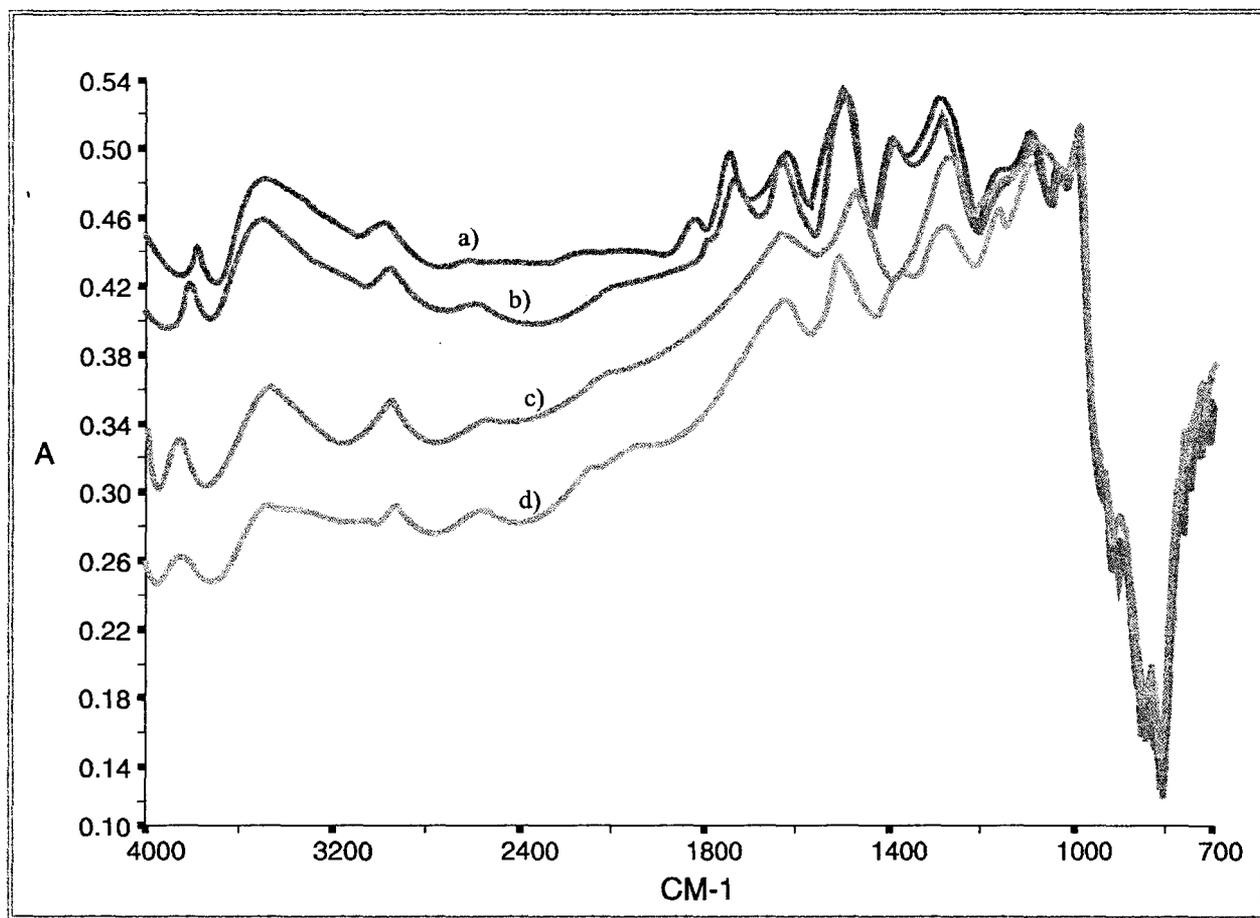
Spectre 1 Analyse du papier abrasif d'indice 600. La référence est enregistrée sur un miroir.

L'allure générale du spectre obtenu montre peu de variations de l'absorbance entre 4000 et 1000 cm^{-1} . Entre 1000 et 700 cm^{-1} , nous observons une forte chute de la ligne de base.

La chute observée due à une forte absorption dans cette zone peut être gênante car la bande caractéristique de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ se trouve vers 810 cm^{-1} (def hdp $\text{C}=\text{C}$) pour les composés acryliques. C'est d'ailleurs cette bande qui est souvent utilisée dans la littérature. Il nous faudra soit remédier à ce phénomène, soit trouver d'autres bandes à analyser dans nos spectres.

2.1.3 Effet du recouvrement par du NaCl

En nous inspirant des travaux de K. Moradi, nous frotons les pastilles d'abrasif sur du NaCl [209]. Les pastilles obtenues sont plus ou moins couvertes d'une fine poudre de NaCl. Le tracé des spectres obtenus est le suivant :



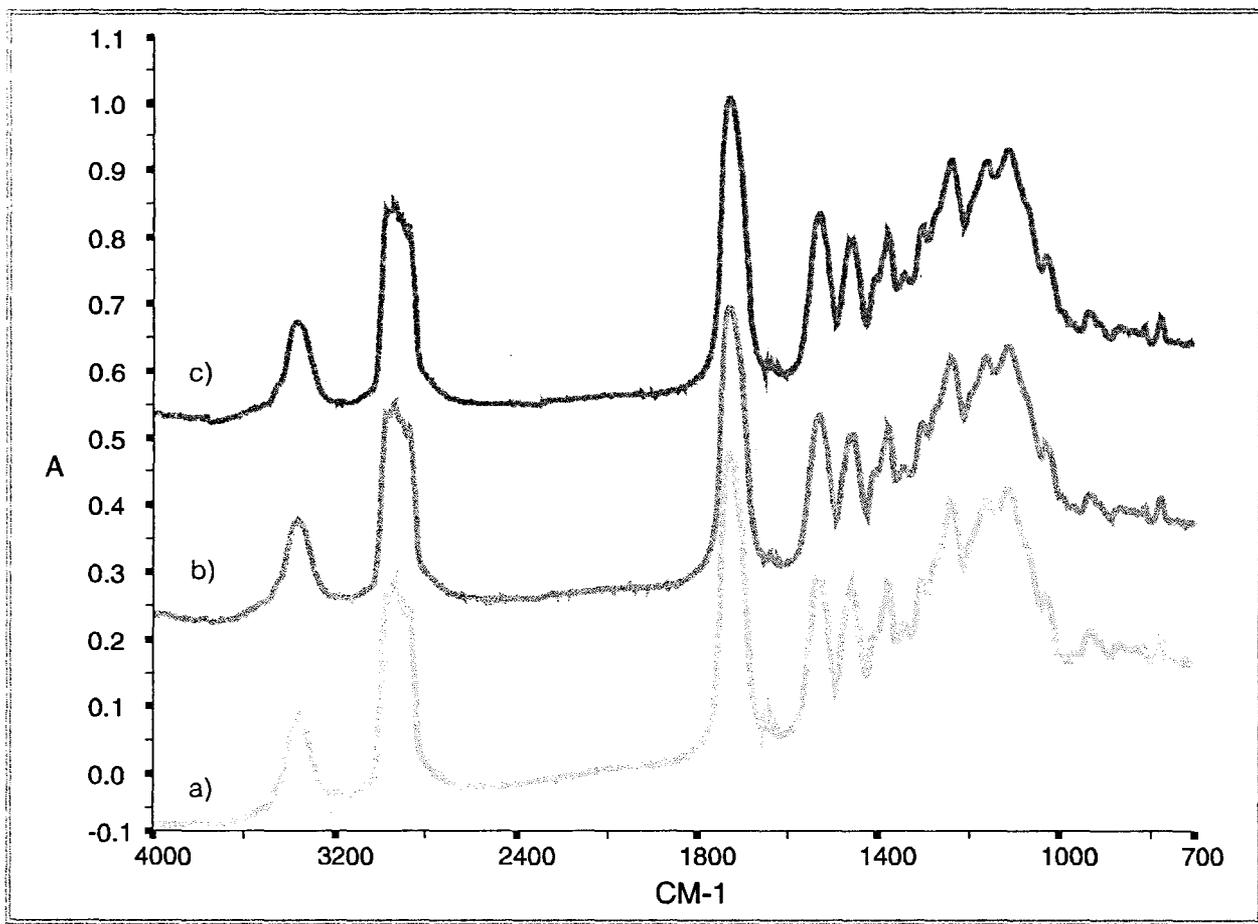
Spectre 2 Analyse du papier abrasif plus ou moins recouvert de NaCl. La référence est enregistrée sur un miroir. Le taux de recouvrement de la pastille augmente de a) à d).

Nous observons que plus la pastille est recouverte de NaCl, plus la ligne de base (entre 4000 cm^{-1} et 1000 cm^{-1}) est pentue. Par contre, le taux de recouvrement de la pastille n'a pas d'effet sur la zone de 1000 cm^{-1} à 700 cm^{-1} .

Pour l'analyse de nos échantillons, nous préparons des pastilles de référence présentant un taux de recouvrement semblable à celui des pastilles d'échantillons. Ces pastilles de référence sont obtenues en grattant du NaCl. Cela nous permet d'obtenir des spectres ayant une ligne de base la plus régulière et la plus horizontale possible.

2.1.4 Effets du gain

Nous avons montré que le fait de changer de gain entre la prise du spectre de référence et la prise du spectre de l'échantillon nous permet de modifier la saturation des spectres :



Spectre 3 Effet du changement de gain sur la prise des spectres. a) gain identique pour la référence et l'échantillon, b) gain de la référence 2 fois plus grand que celui de l'échantillon, c) gain de la référence 4 fois plus grand que celui de l'échantillon. Le taux de recouvrement de la pastille augmente également de a) vers c).

En comparant ces spectres, nous voyons d'une part que plus la pastille de référence est couverte de NaCl, plus la ligne de base du spectre est horizontale, et d'autre part que plus le gain choisi pour enregistrer la référence est grand par rapport à celui choisi pour l'échantillon, plus le spectre se déplace vers les fortes absorbances.

Nous choisirons donc de travailler avec une référence enregistrée avec un gain double par rapport à l'échantillon et présentant un taux de couverture proche de celui de l'échantillon.

Maintenant que nous avons optimisé au mieux la technique de l'abrasion, il faut regarder quelles sont les compositions des formulations que nous allons traiter sous bombardement électronique.

2.2 Composition des formulations étudiées

Les formulations utilisées au cours de ces expériences sont toutes composées d'un prépolymère uréthane acrylique di- ou trifonctionnel. À ce prépolymère nous avons rajouté un monomère difonctionnel ayant le rôle de diluant (voir Chapitre 2 §1.1.2.1 page 93).

Nous avons déjà vu la composition des formulations au chapitre 2 mais rapellons les conventions choisies. Nous appelons le prépolymère difonctionnel 2PUA et le prépolymère trifonctionnel 3PUA. Voici les compositions de nos formulations, les pourcentages sont des pourcentages en masse :

Formulation	3PUA (%)	2PUA (%)	HDDA (%)	TPGDA (%)	FC-171 (μ l)
3PUA-HA/TPGDA	75	0	15	10	+10
2PUA-HA/TPGDA	0	75	12	13	+10
3PUA-TPGDA	75	0	0	25	0
3PUA-HDDA	75	0	25	0	0
2PUA-HDDA	0	75	25	0	0

Tableau 9 Composition des formulations à base de prépolymère uréthane acrylique.

Le **FC-171** est un tensioactif. Il est ajouté à nos formulations polyuréthanes pour en faciliter l'étalement sur plaques de Terphane®.

Maintenant que nous avons vu la teneur des formulations étudiées, voyons comment nous exploitons les spectres obtenus.

2.3 Exploitation des spectres

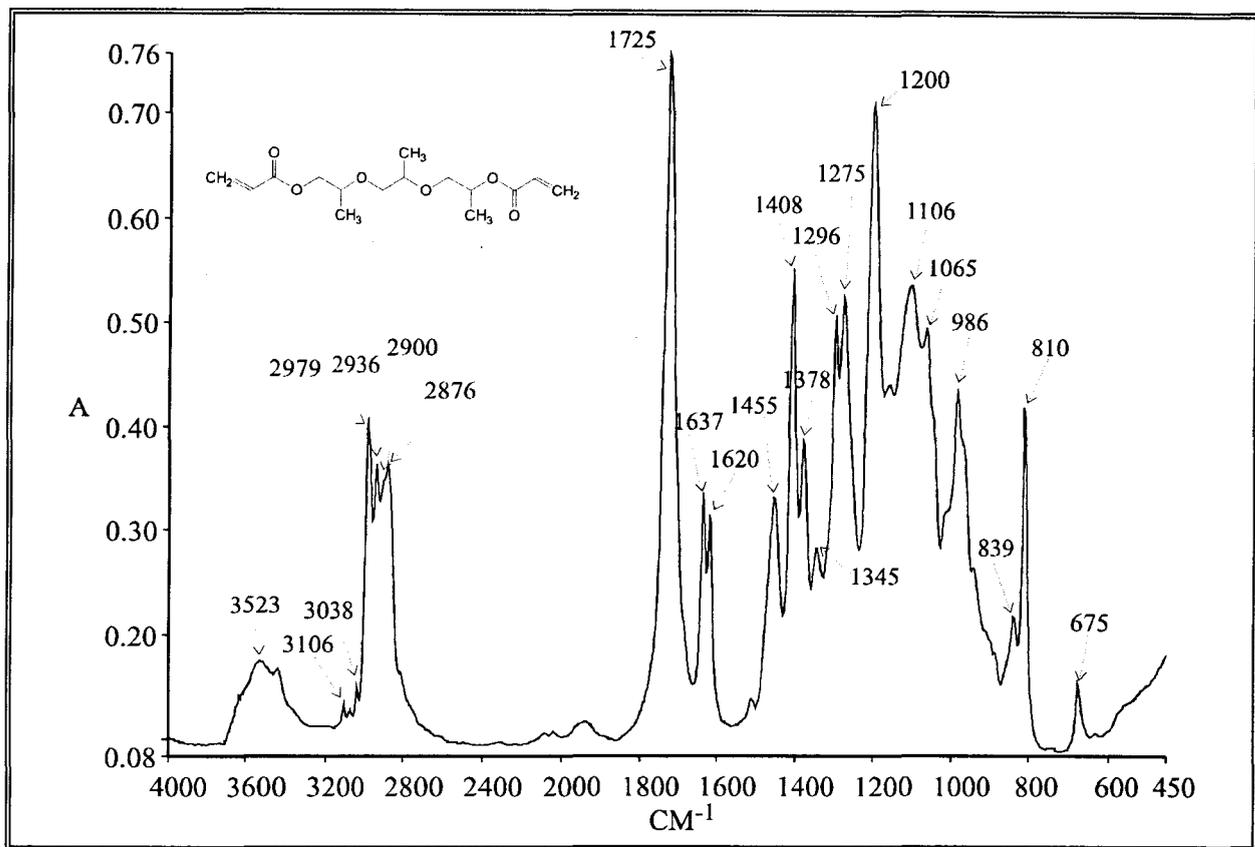
Nous devons d'abord connaître les spectres des acrylates que nous étudions. Nous allons commencer par attribuer les bandes des spectres en nous servant des spectres des monomères seuls obtenus par transmission.

Ensuite, nous pourrons définir le calcul de conversion utilisé.

2.3.1 Identification des bandes

L'attribution des pics représentatifs des acrylates est faite sur les spectres en transmission des monomères TPGDA et HDDA. Ces monomères sont présents (ensemble ou séparément) dans chacune de nos formulations.

Voici le spectre, et le tableau d'attribution des bandes caractéristiques des acrylates, du monomère TPGDA déposé entre deux faces de KBr :

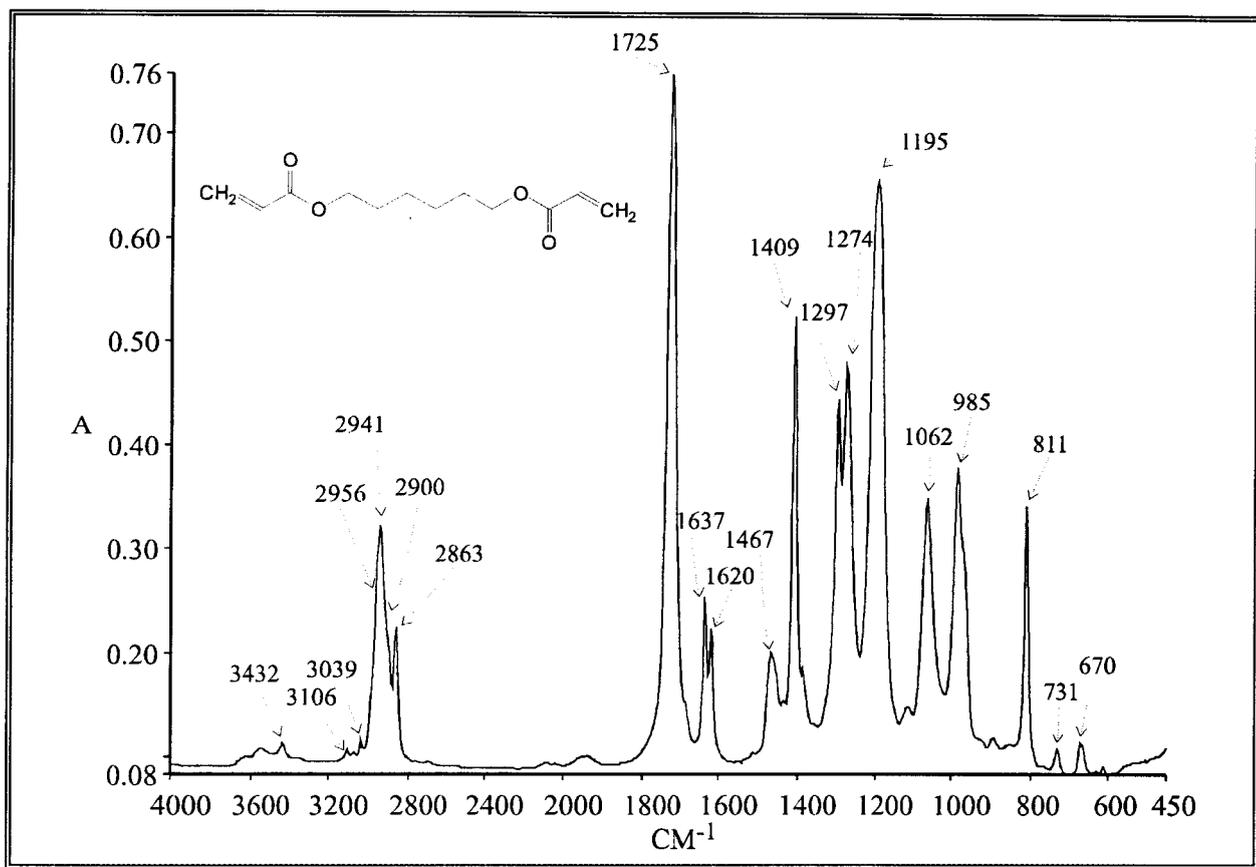


Spectre 4 Monomère diacrylate de tripropylène glycol.

Fréquence	Attribution	Intensité
3523 cm ⁻¹		f (large)
3106 cm ⁻¹	val CH ₂ =	f
3038 cm ⁻¹	val =CH-	f
2979 cm ⁻¹	val CH ₃ -	F
2936 cm ⁻¹	val -O-CH ₂ -	F
2900 cm ⁻¹	val -CH ₂ -CH(CH ₃)-	m
2876 cm ⁻¹	val CH ₃ -	m
1725 cm ⁻¹	val C=O	F
1637 cm ⁻¹	val C=C	f
1620 cm ⁻¹	val C=C	f
1455 cm ⁻¹	cis -O-CH ₂ -	f
1408 cm ⁻¹	def CH ₂ =	m
1378 cm ⁻¹		f
1345 cm ⁻¹		f
1296 cm ⁻¹	def dp =CH-	m
1275 cm ⁻¹		m
1200 cm ⁻¹	val -CO-O-	F
1106 cm ⁻¹	val -CH-O-CH ₂ -	m
1065 cm ⁻¹	CH ₂ = rock	m
986 cm ⁻¹	def hdp =CH-	m
839 cm ⁻¹		f
810 cm ⁻¹	def hdp C=C	m
675 cm ⁻¹	C=O wag	f

Tableau 10 Attribution des bandes du spectre de TPGDA.

Le spectre du monomère HDDA est enregistré dans les mêmes conditions, nous en faisons également l'attribution des pics :



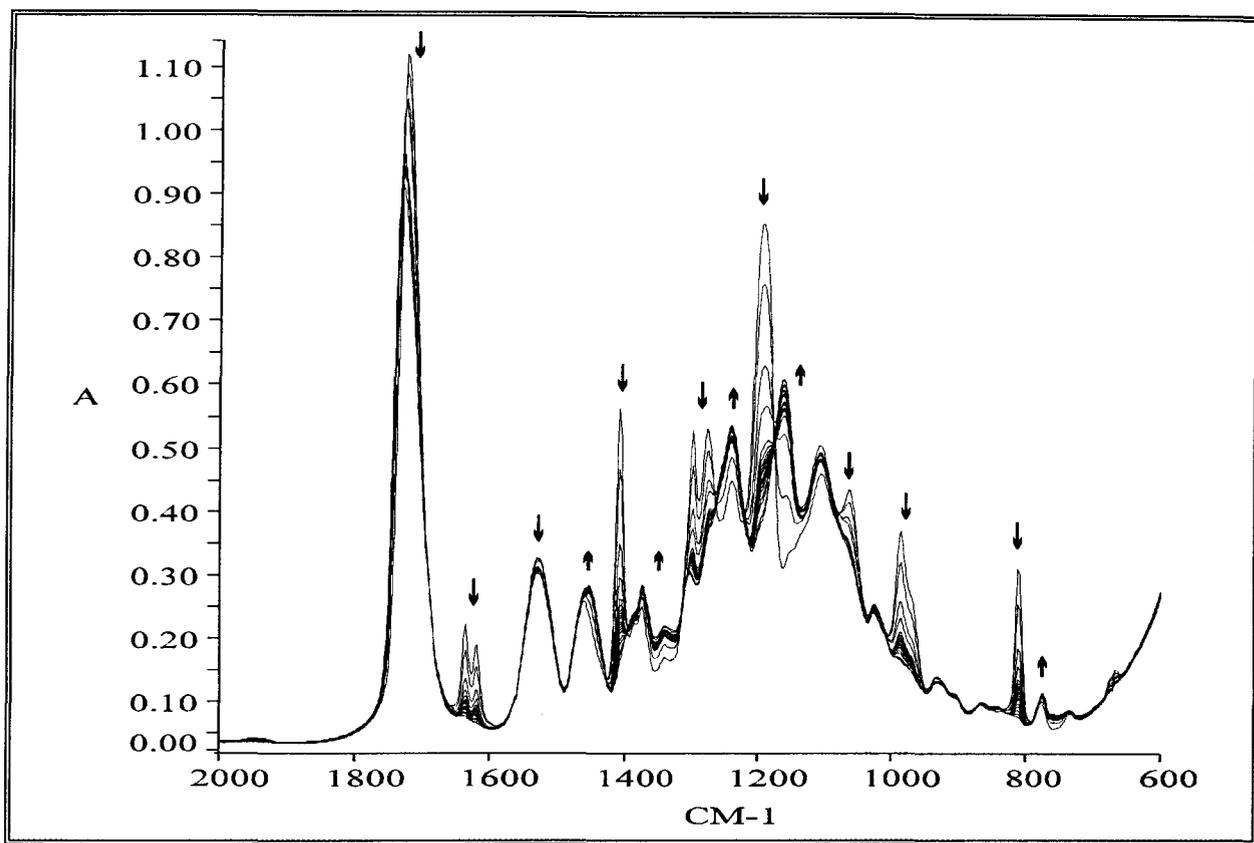
Spectre 5 Monomère diacrylate d'1,6- hexane diol.

Fréquence	Attribution	Intensité
3432 cm ⁻¹		f (large)
3106 cm ⁻¹	val CH ₂ =	f
3039 cm ⁻¹	val =CH-	f
2956 cm ⁻¹	val R-CH ₂ -R	m
2941 cm ⁻¹	val -O-CH ₂ -	F
2900 cm ⁻¹	val -O-CH ₂ -	m
2863 cm ⁻¹	val R-CH ₂ -R	F
1725 cm ⁻¹	val C=O	F
1637 cm ⁻¹	val C=C	f
1620 cm ⁻¹	val C=C	f
1467 cm ⁻¹	cis -CH ₂ - + def -O-CH ₂ -	f (large)
1409 cm ⁻¹	def CH ₂ =	m
1297 cm ⁻¹	def dp =CH-	F
1274 cm ⁻¹		m
1195 cm ⁻¹	val -CO-O-	F
1062 cm ⁻¹	CH ₂ = rock	m
985 cm ⁻¹	def hdp =CH-	m
811 cm ⁻¹	def hdp C=C	m
731 cm ⁻¹		f
670 cm ⁻¹	C=O wag	f

Tableau 11 Attribution des bandes du spectre de l'HDDA.

Pour repérer les bandes qui évoluent et choisir celles que nous allons suivre plus particulièrement, prenons le cas de la formulation 3PUA-HDDA (voir Tableau 9, page 123) soumise à un traitement sous faisceau d'électrons (l'incrément choisi est de 0.6 kGy).

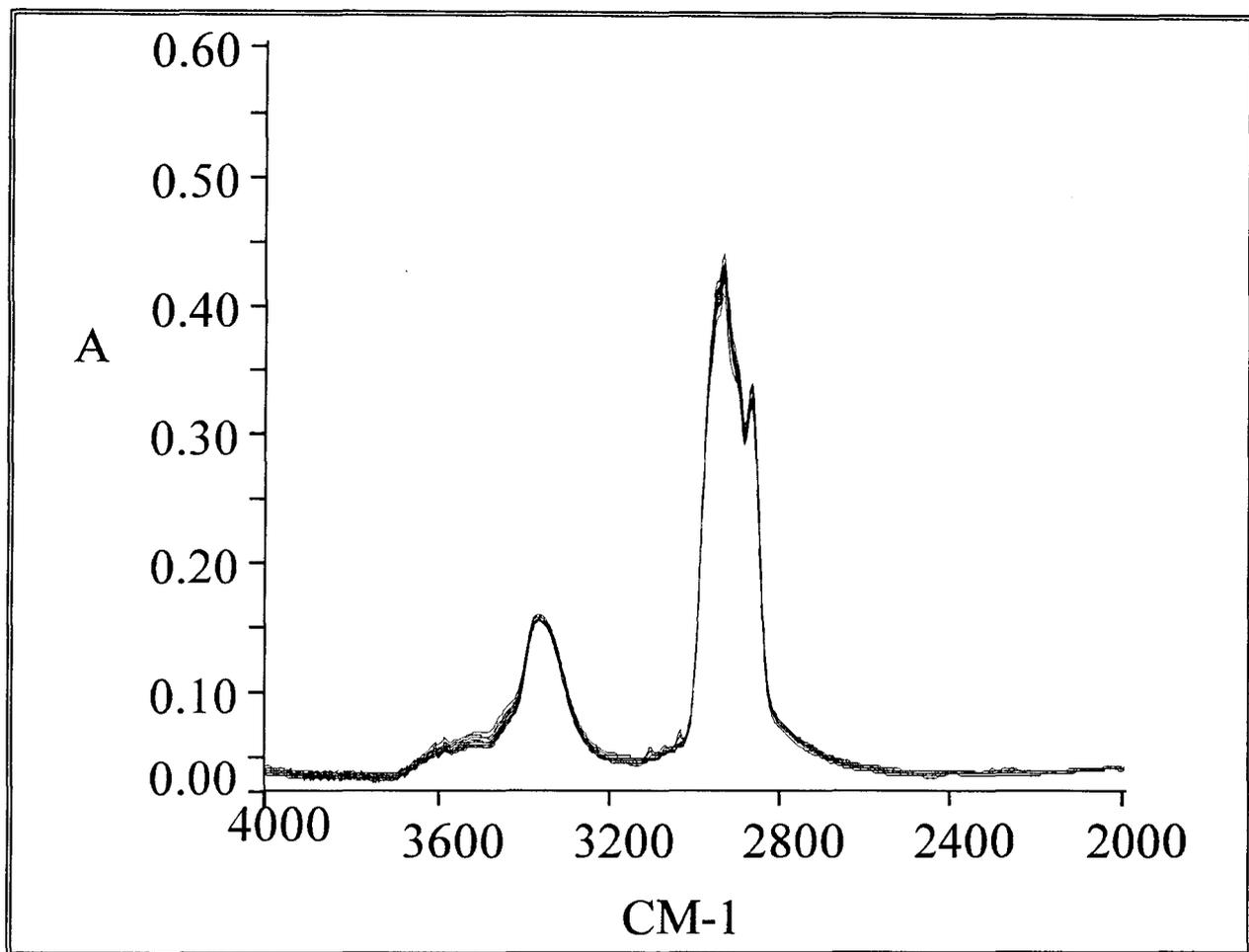
Pour suivre l'avancement des réactions nous choisissons de suivre la bande à 810 cm^{-1} (déformation hors du plan de la double liaison $\text{C}=\text{C}$). Cette bande nous a paru la plus sûre à suivre car elle est assez isolée pour ne pas subir une trop forte influence des pics voisins.



Spectre 6 Evolution des bandes spectrales de la zone allant de 600 à 2000 cm^{-1} lors de la polymérisation de la formulation 3PUA-HDDA sous incréments de dose de 0.6 kGy.

Sur le Spectre 6, montrant l'évolution des bandes caractéristiques des acrylates lors de la polymérisation sous bombardement électronique, nous voyons que la disparition du pic à 1409 cm^{-1} (def $\text{CH}_2=$), ou du doublet à 1620 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} (doublet val $\text{C}=\text{C}$), est également très nette. Ces bandes serviront à confirmer, si besoin est, les conversions obtenues avec la bande à 810 cm^{-1} qui se trouve dans la zone où nous observons une chute de la ligne de base de la référence dans les spectres

obtenus par la méthode de grattage.



Spectre 7 Evolution des bandes spectrales dans la zone allant de 2000 à 4000 cm^{-1} lors de la polymérisation de la formulation 3PUA-HDDA sous incréments de dose de 0.6 kGy.

Ici, dans le cas de la polymérisation de la formulation 3PUA-HDDA, la bande de référence est prise à **3370 cm^{-1}** , car elle n'évolue pas.

Maintenant que nous avons identifié les bandes caractéristiques des acrylates, nous pouvons suivre leur évolution et donc calculer l'avancement de la polymérisation.

2.3.2 Calcul des avancements de polymérisation

Le calcul des avancements de polymérisation se fait suivant une formule classiquement utilisée (voir Chapitre 2 §2.1.3 page 110).

Cette formule rend compte de la disparition de la bande caractéristique choisie (à la dose d), par rapport à la même bande du

spectre de la formulation à l'état liquide (état initial, $d = 0$).

Dans le cas où le spectre de la formulation liquide n'est pas exactement superposable au spectre de la formulation durcie, il faut corriger ce rapport en fonction d'une bande de référence choisie. C'est ce qui se produit pour calculer l'avancement à partir des spectres obtenus par la méthode de grattage. De plus, nous avons choisi d'exploiter ces spectres en intégrant les aires des pics.

Dans ce cas, l'avancement s'écrit :

$$\text{Avancement (\%)} = 1 - \left(\frac{A_d^x}{A_0^x} \times \frac{A_0^{\text{Réf é rence}}}{A_d^{\text{Réf é rence}}} \right) \quad (43)$$

où A^x correspond à l'aire de la bande qui évolue, et $A^{\text{Réf é rence}}$ à l'aire de la bande qui ne bouge pas.

Par contre quand le spectre de la formulation liquide est complètement superposable au spectre de la formulation durcie, le facteur correcteur n'a plus lieu d'être. En effet, la bande de référence ne bougeant pas, nous avons :

$$\frac{A_0^{\text{Réf é rence}}}{A_d^{\text{Réf é rence}}} = 1 \quad (44)$$

Quand nous utilisons la technique infrarouge de transmission, le spectre correspondant au liquide est bien superposable au spectre correspondant au film durci et les bandes sont bien fines.

Nous choisissons de calculer les avancements par rapport aux hauteurs des bandes cette fois. La hauteur des bandes n'est pas la D.O. absolue des pics, mais la D.O. mesurée par rapport à la ligne de base. A partir de ces deux relations (43) et (44), nous écrivons l'avancement correspondant à la disparition de la bande caractéristique choisie :

$$\text{Avancement (\%)} = 1 - \frac{H_d^x}{H_0^x} \quad (45)$$

où H_d correspond à la hauteur de la bande quand le film a reçu la dose d , et H_0 à la hauteur de la bande dans le spectre de la formulation liquide.

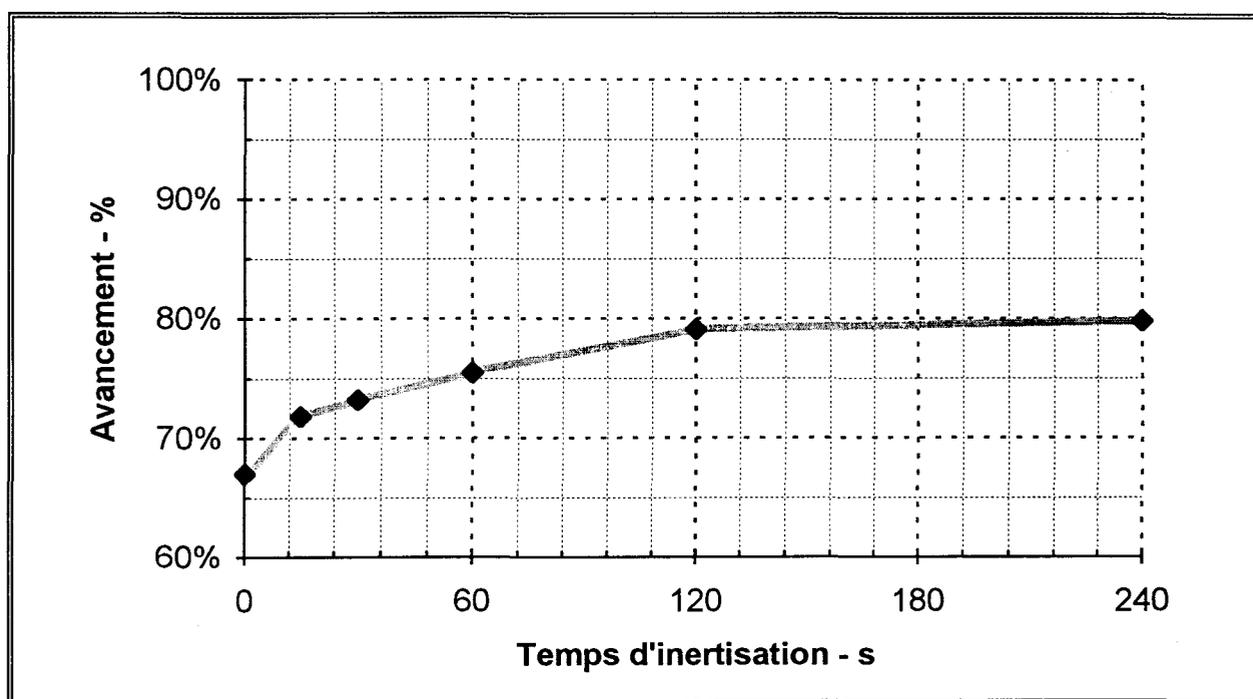
Maintenant que nous avons identifié les bandes des spectres caractéristiques des acrylates et défini les équations utilisées pour le calcul des avancements, essayons de voir dans quelle mesure nos expériences sont reproductibles.

2.4 Etude de la reproductibilité des traitements sous EB

2.4.1 Détermination du temps d'inertisation

Quand un échantillon est traité sous le faisceau d'électrons, il séjourne d'abord dans un sas saturé en azote avant d'être envoyé sous le rideau d'électrons. Nous voulons savoir si le temps d'attente dans le sas, pendant lequel l'oxygène dissous peut être déplacé par l'azote, a une influence significative sur la conversion du composé.

Pour cela nous étalons sur différentes faces la formulation 3PUA-TPGDA (voir Tableau 9 page 123). Chaque face reçoit une dose de 3 kGy ($I = 0.6 \text{ mA}$) après avoir séjourné pendant une durée bien déterminée dans le sas d'entrée de l'accélérateur d'électrons.



Graphe 4 Influence du temps d'inertisation sur la conversion

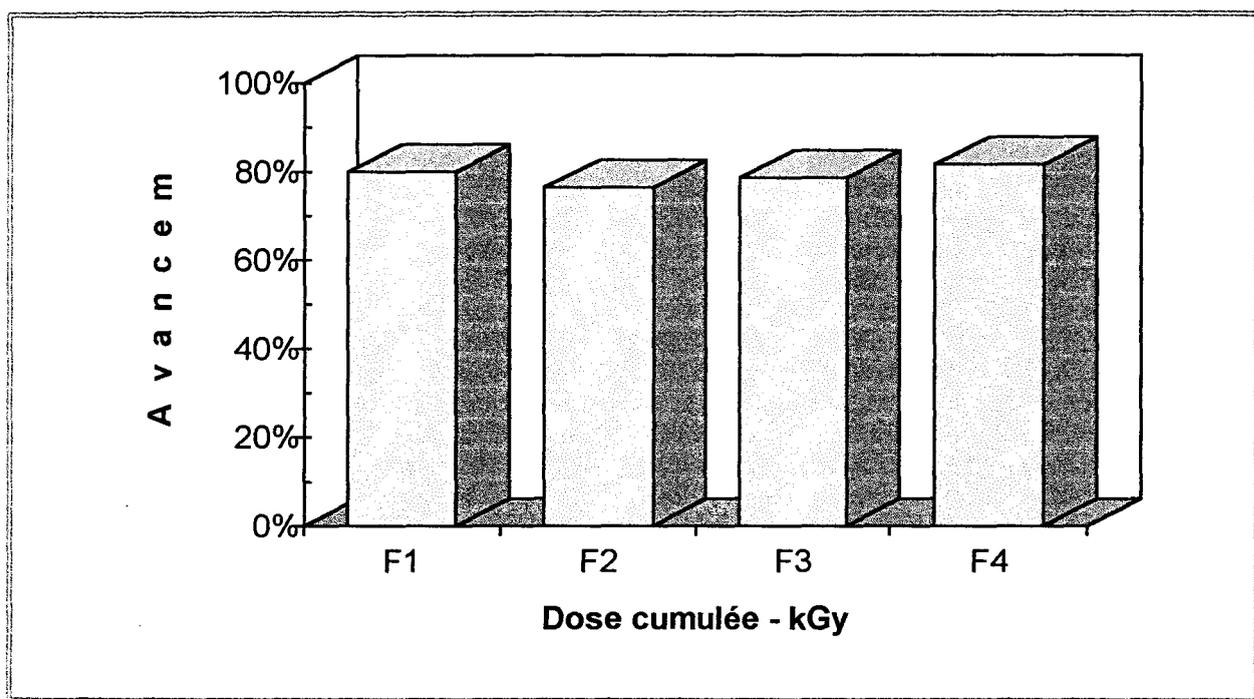
Nous voyons que pour des temps inférieurs à 60 s, la conversion obtenue pour les différents échantillons croît avec le temps d'attente dans le sas. Au-

delà de 120 s, la conversion atteint un optimum et se stabilise.

Nous choisissons d'adopter un temps d'attente de 3 minutes dans le sas pour la bonne reproductibilité de nos expériences.

2.4.2 Reproductibilité des conversions

Nous préparons quatre faces de Nacl avec une fine pellicule (10 μm) de la formulation 3PUA-TPGDA. Ces quatre faces (F1, F2, F3 et F4) sont passées sous le faisceau d'électrons à une dose de 3 kGy ($I = 0.6 \text{ mA}$). Nous calculons la conversion obtenue pour chaque face :



Graph 5 *Reproductibilité de la conversion obtenue sous 3 kGy pour la formulation 3PUA-TPGDA.*

Nous constatons que les avancements sont voisins ou identiques pour les quatre échantillons. L'écart calculé est de 2%. Ceci prouve d'une part une bonne constance dans les doses délivrées par l'accélérateur d'électrons et d'autre part la bonne maîtrise des traitements des spectres obtenus par la spectroscopie IRTF.

2.5 Analyse des revêtements dans la profondeur

On considère généralement que les revêtements subissent une polymérisation régulière dans l'épaisseur. Nous avons voulu le vérifier pour

les doses que nous utilisons et aux épaisseurs étalées.

L'épaisseur de matériau qui peut être traitée est proportionnelle à l'énergie du faisceau d'électrons (175 keV dans notre cas) et inversement proportionnelle à la densité du matériau traité. La pénétration, pour une énergie donnée du faisceau d'électrons, s'exprime en poids de matière traitée par unité de surface (en g.m^{-2} ou en μm à densité 1).

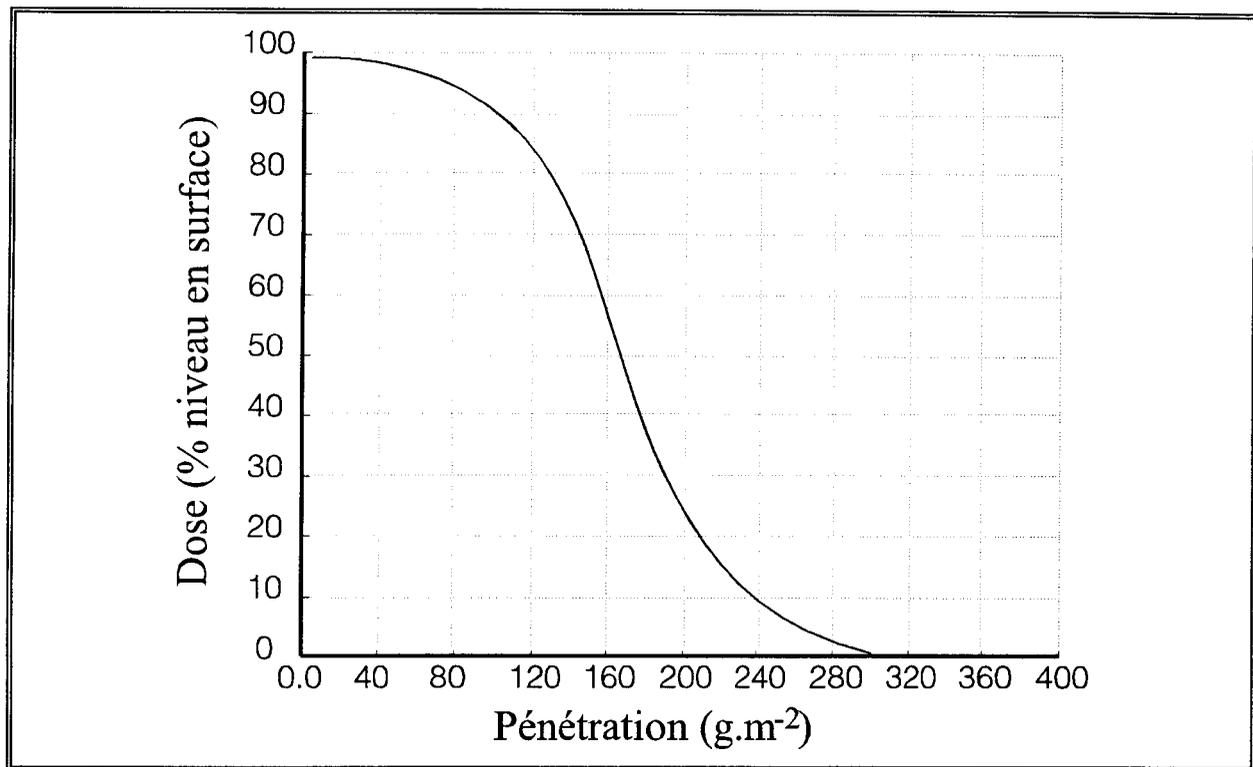


Figure 16 Courbe de pénétration des électrons pour un faisceau d'énergie 175 keV.

La conversion est-elle régulière dans la profondeur des films ? La technique de grattage peut nous donner la réponse.

2.5.1 Préparation des échantillons

Les formulations sont étalées sur des plaques de Terphane® (6 cm × 12 cm), à l'aide d'une réglette d'étalement calibrée (*bar coater*). Puis chaque plaque est irradiée sous le faisceau d'électrons.

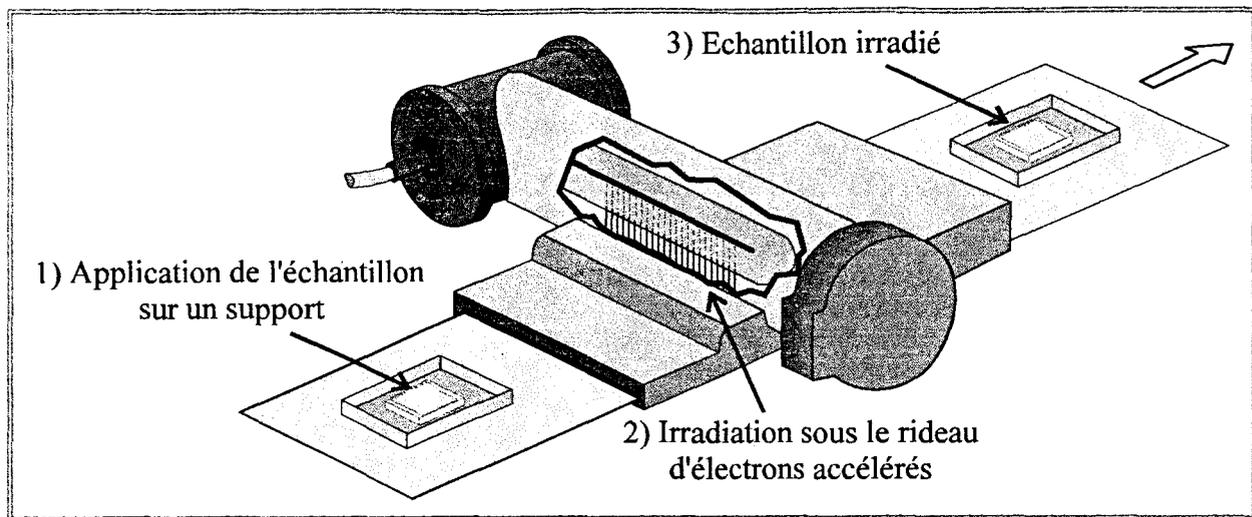


Figure 17 Traitement d'un échantillon sous bombardement électronique.

Une fois irradiée, la surface du film est grattée grâce aux pastilles de papier abrasif. On effectue un aller et retour (toujours au même endroit) sur une distance de 3 cm par grattage. Chaque pastille est analysée. On arrive progressivement au fond de la couche de revêtement, le Terphane® est alors mis à nu.

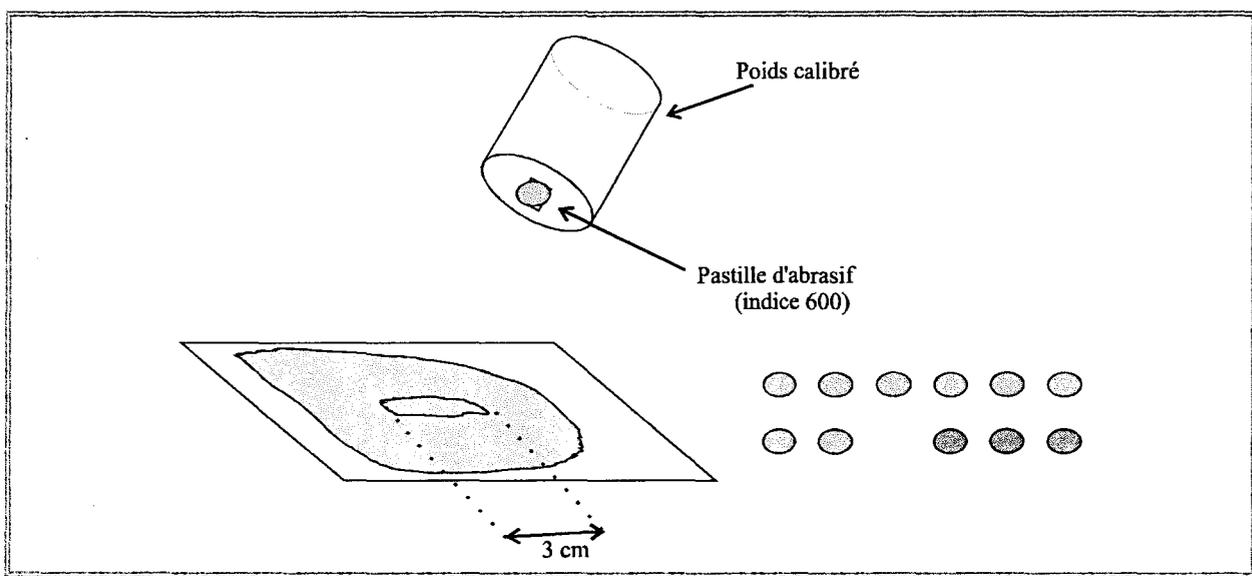


Figure 18 Obtention d'échantillons pour analyses en réflexion diffuse.

Les spectres liquides sont enregistrés en transmission, les formulations étant déposées entre deux faces de KBr. Certaines ont du être chauffées à l'étuve pour en faciliter l'étalement. Une très faible quantité de liquide est déposée entre les faces, à l'aide de l'extrémité de la spatule.

2.5.2 Analyses des échantillons

2.5.2.1 Discussion sur le grattage proprement dit

La première formulation étudiée est la formulation 3PUA-HA/TPGDA (voir Tableau 9 page 123).

L'épaisseur étalée est de 35 μm .

Pour atteindre le substrat, nous devons effectuer un nombre d'aller-retour avec les abrasifs qui dépend de la dose absorbée :

n° de la plaque	Dose appliquée en kGy	nombre de grattages
1	1 (I = 0.2 mA)	12
3	2 (I = 0.2 mA)	17
5	3 (I = 0.6 mA)	20
7	5 (I = 1 mA)	28

Tableau 12 Evolution du nombre de grattages en fonction de la dose pour la formulation 3PUA-HA/TPGDA.

La seconde formulation étudiée est la formulation 2PUA-HA/TPGDA.

L'épaisseur étalée est de 50 μm .

Nous remarquons la même évolution sur le nombre de grattages en fonction de la dose appliquée :

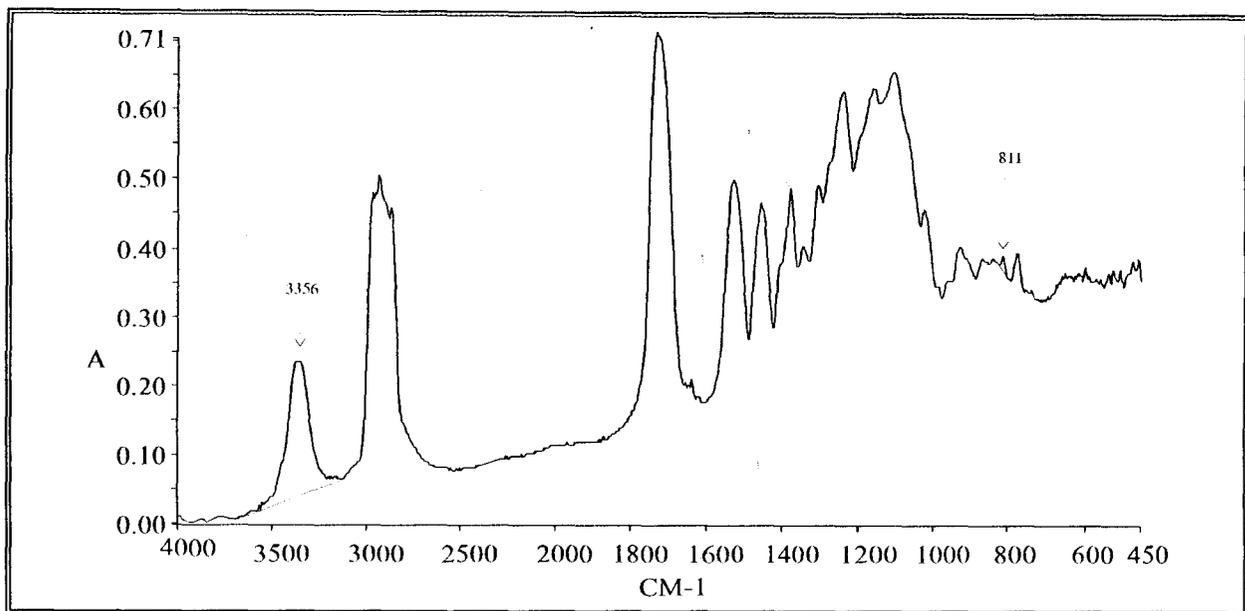
n° de la plaque	Dose appliquée en kGy	nombre de grattages
15	1 (I = 0.2 mA)	20
13	2 (I = 0.2 mA)	22
11	3 (I = 0.6 mA)	26
9	5 (I = 1 mA)	32

Tableau 13 Evolution du nombre de grattages en fonction de la dose pour la formulation 2PUA-HA/TPGDA.

On doit s'attendre à ce que le nombre de grattages augmente avec la dose. En effet, la densité de réticulation dans le film varie considérablement dans cette gamme de valeurs relativement faibles pour la dose.

2.5.2.2 Spectres obtenus par la méthode de grattage

Les spectres correspondant à chaque profil des couches étalées sur les films de Terphane® ne sont pas parfaitement superposables. La ligne de base dévie sensiblement avec la profondeur atteinte et le bruit de fond est parfois important. Nous avons exploité ces spectres avec beaucoup de précautions. Nous avons fait le choix de suivre l'évolution des pics par intégration des aires.

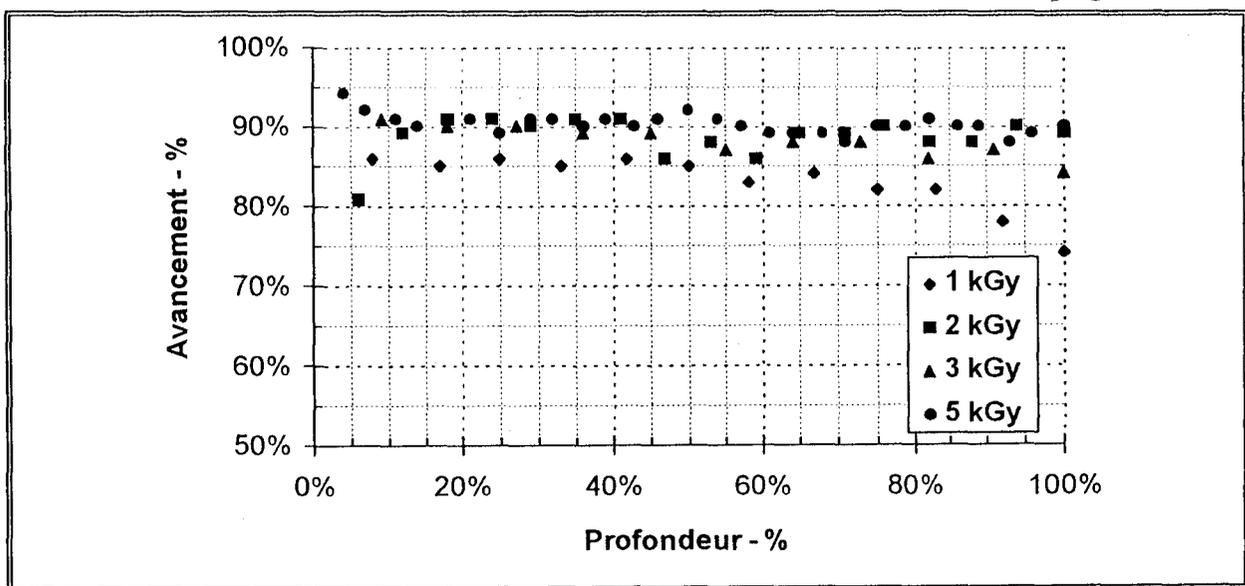


Spectre 8 Spectre obtenu par la méthode de grattage (plaque 5).

Nous avons suivi l'évolution des aires des bandes à 810 cm^{-1} et 3356 cm^{-1} . Les lignes de base choisies pour l'intégration sont tracées sur le Spectre 8. Les courbes de profils (avancement en fonction de la profondeur) obtenues nous permettent de remarquer les différences entre l'irradiation des plaques à faibles ou à plus fortes doses.

2.5.3 Gradients de polymérisation

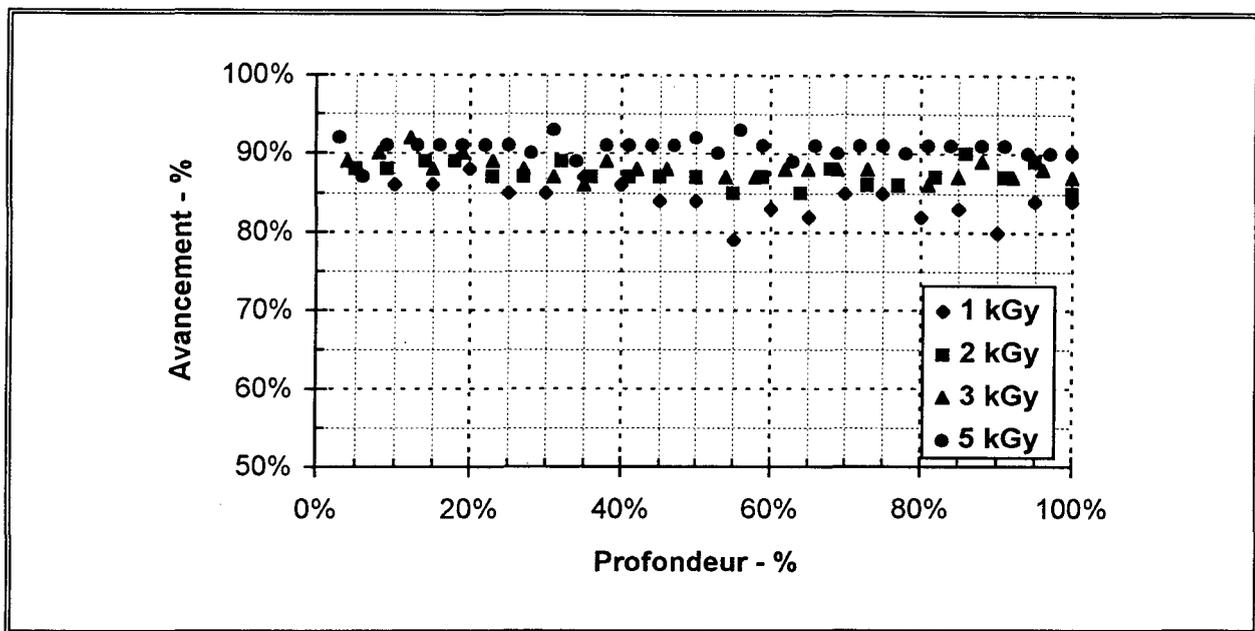
Nous avons étudié la formulation 3PUA-HA/TPGDA (Tableau 9 page 123) :



Graphe 6 Profil de polymérisation de la formulation 3PUA-HA/TPGDA.

Nous notons que l'avancement est à peu près constant dans toute l'épaisseur (sauf près du support : profondeur 100%) pour chaque dose, et que l'avancement augmente légèrement avec la dose.

Nous avons également étudié la formulation 2PUA-HA/TPGDA :



Graph 7 Profil de polymérisation de la formulation 2PUA-HA/TPGDA.

Nous remarquons également que l'avancement n'évolue pas en profondeur, et qu'il augmente légèrement avec la dose dans la gamme étudiée.

Si nous comparons le Graph 6 et le Graph 7, nous pouvons noter que globalement les formulations 3PUA-HA/TPGDA présentent un plus fort avancement que les formulations 2PUA-HA/TPGDA.

Nous pouvons constater que le taux de polymérisation est uniforme dans toute l'épaisseur du film. Cette méthode de grattage semble donc bien adaptée à l'étude de nos revêtements.

2.6 Reconstitution des cinétiques par transmission

Puisque nous avons vérifié l'absence d'inhomogénéité dans la polymérisation des épaisseurs étudiées, nous pouvons utiliser une technique simple à mettre en oeuvre : la transmission. Par cette technique nous allons tenter de valider la reconstitution des cinétiques de polymérisation par des mesures discontinues. Nous allons pour cela étudier les conversions obtenues pour une formulation traitée sous différents incréments de dose.

2.6.1 Préparation des échantillons

2.6.1.1 Mode opératoire

Les formulations sont étalées sur des faces parallélépipédiques de NaCl. Un test préalable nous a permis de vérifier que ces faces ne subissent pas de transformations internes modifiant leurs propriétés optiques dans l'infrarouge quand elles sont irradiées. Elles prennent cependant une coloration brunâtre qui s'atténue lentement (on peut récupérer les faces utilisées en les polissant).

L'épaisseur étalée est de 10 μm .

On prend d'abord le spectre de la formulation liquide, puis la face reçoit une première dose. Elle est analysée, puis elle reçoit un deuxième incrément de dose. L'expérience prend fin quand les bandes des spectres n'évoluent visiblement plus.

2.6.1.2 Les incréments de dose appliqués

Nous avons étudié la formulation 3PUA-HDDA (voir Tableau 9 page 123) irradiée sous différents incréments :

- cumuls de 0.6 kGy ($I = 0.2 \text{ mA}$),
- cumuls de 2 kGy ($I = 0.2 \text{ mA}$),
- cumuls de 10 kGy ($I = 2 \text{ mA}$),
- un passage à 50 kGy ($I = 2 \text{ mA}$).

Nous prenons garde, quand les paramètres de la machine le permettent, à maintenir un débit de dose constant.

2.6.2 Spectres obtenus en transmission

Les spectres des formulations irradiées sur les faces de NaCl ont exactement la même ligne de base pour une face donnée (chaque formulation est étalée sur une face de NaCl, toute l'expérience se fait sur cette face).

Sur ces spectres, nous pouvons donc suivre l'évolution exacte de chaque bande, en fonction de la dose appliquée. Des points isobestiques apparaissent nettement.

Il arrive cependant que le premier spectre (formulation liquide) de

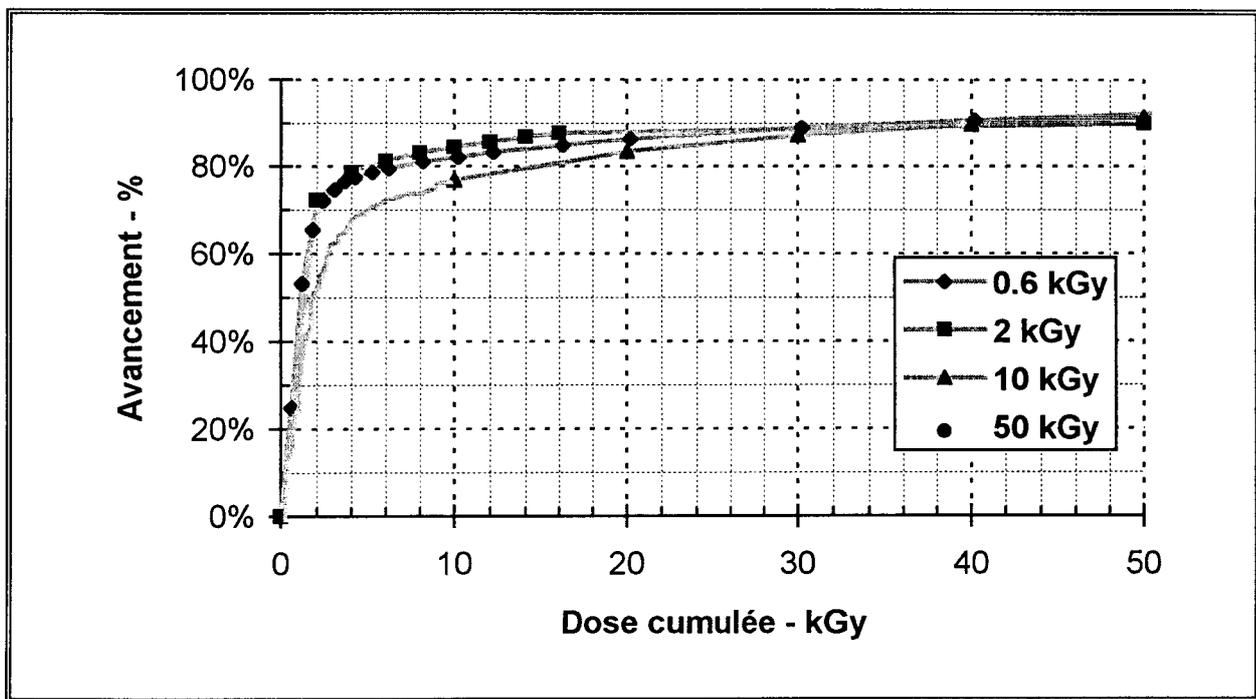
chaque série soit légèrement décalé. Ceci est dû au fait que lorsque la face de NaCl est placée dans le compartiment du spectromètre IRTF avec la formulation visqueuse, elle est en position verticale. Cette position provoque un léger glissement du "film" encore liquide vers le bas.

Si cela est nécessaire, la formulation est de nouveau étalée avant le premier passage sous EB. Ces spectres présentant une ligne de base fixe et un très faible bruit de fond, nous avons choisi de suivre l'évolution de la polymérisation en mesurant les hauteurs de pics, à partir de la ligne de base propre à chaque pic (voir équation (45) §2.3.2).

La méthode étant tout à fait reproductible, ces spectres nous donnent de bons résultats quantitatifs.

2.6.3 Effets des incréments de dose

Nous avons irradié des formulations 3PUA-HDDA en utilisant divers incréments de doses. La première formulation a reçu des doses de 0.6 kGy, la deuxième des doses de 2 kGy, la troisième des doses de 10 kGy et la dernière une seule dose de 50 kGy (voir Graphe 8).



Graph 8 Effets de différents incréments de dose sur la formulation 3PUA-HDDA.

Il est difficile de distinguer les pentes à l'origine. Elles semblent identiques pour les cumuls de 0.6 kGy et 2 kGy. Pour les autres cumuls, nous

ne pouvons qu'imaginer la forme de la courbe aux premiers kGy, puisque nous ne pouvons malheureusement pas suivre en temps réels la cinétique d'amorçage, qui se fait à l'intérieur de l'appareil à bombardement électronique.

Nous voyons bien ici que les courbes tendent à se rejoindre aux fortes doses. Ici à 50 kGy, nous atteignons déjà 91% environ de conversion. La conversion est indépendante de la façon dont la dose a été appliquée (à débit de dose constant).

Nous pouvons donc conclure que dans le cas de nos formulations, la reconstitution des cinétiques par petits incréments de dose est une méthode tout à fait applicable.

Dans ce paragraphe de mise au point des analyses, nous avons réussi à valider la méthode proposée pour la reconstitution des cinétiques point par point. Nous avons également montré que la technique de réflexion diffuse appelée abrasion, ou rebaptisée par nous "méthode de grattage", permet d'étudier en profondeur les films durcis des formulations que nous utilisons.

Ceci étant fait, nous pouvons reconstituer aisément les cinétiques de polymérisation de nos composés. Nous regarderons l'influence de différents paramètres :

- la fonctionnalité du prépolymère,
- la nature du diluant,
- le débit de dose.

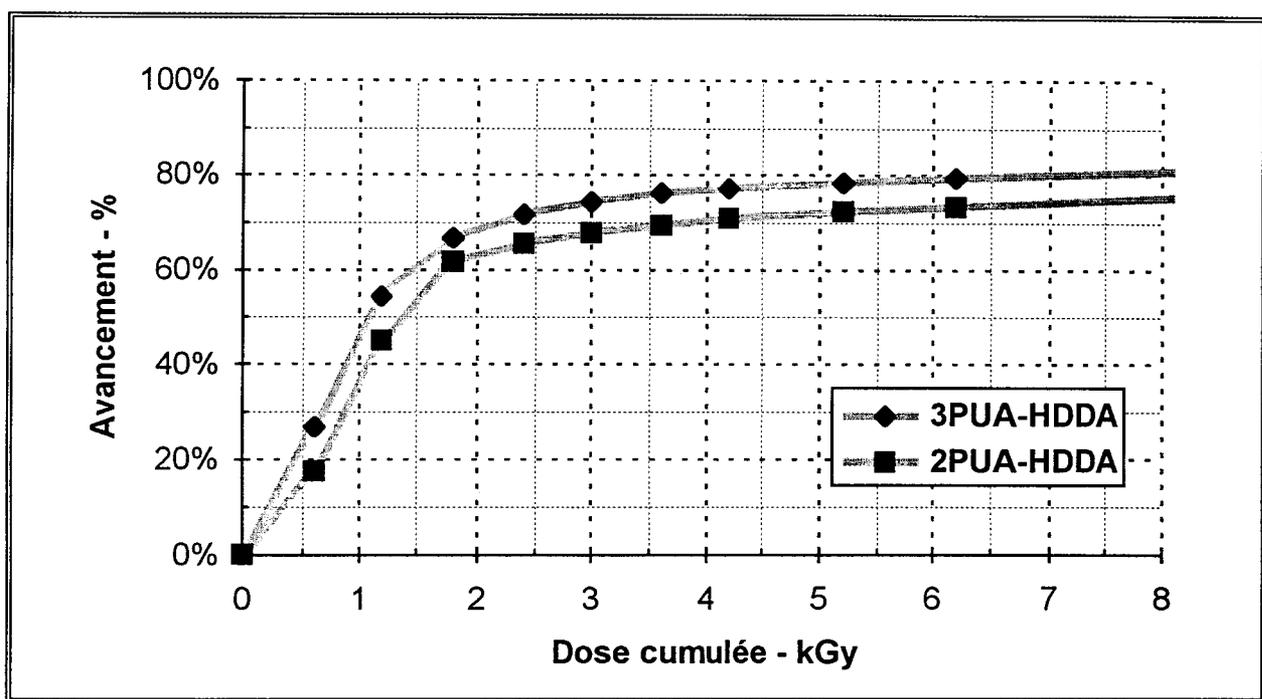
3 - Application à l'étude de quelques cinétiques

Pour étudier les cinétiques qui suivent, nous avons reconstitué les courbes en appliquant aux formulations le plus petit incrément de dose possible ($D = 0.6 \text{ kGy}$, $I = 0.2 \text{ mA}$).

3.1 Effets du prépolymère

Nous voulons étudier l'influence de la fonctionnalité du prépolymère.

Pour cela, nous comparons les formulations 3PUA-HDDA et 2PUA-HDDA :

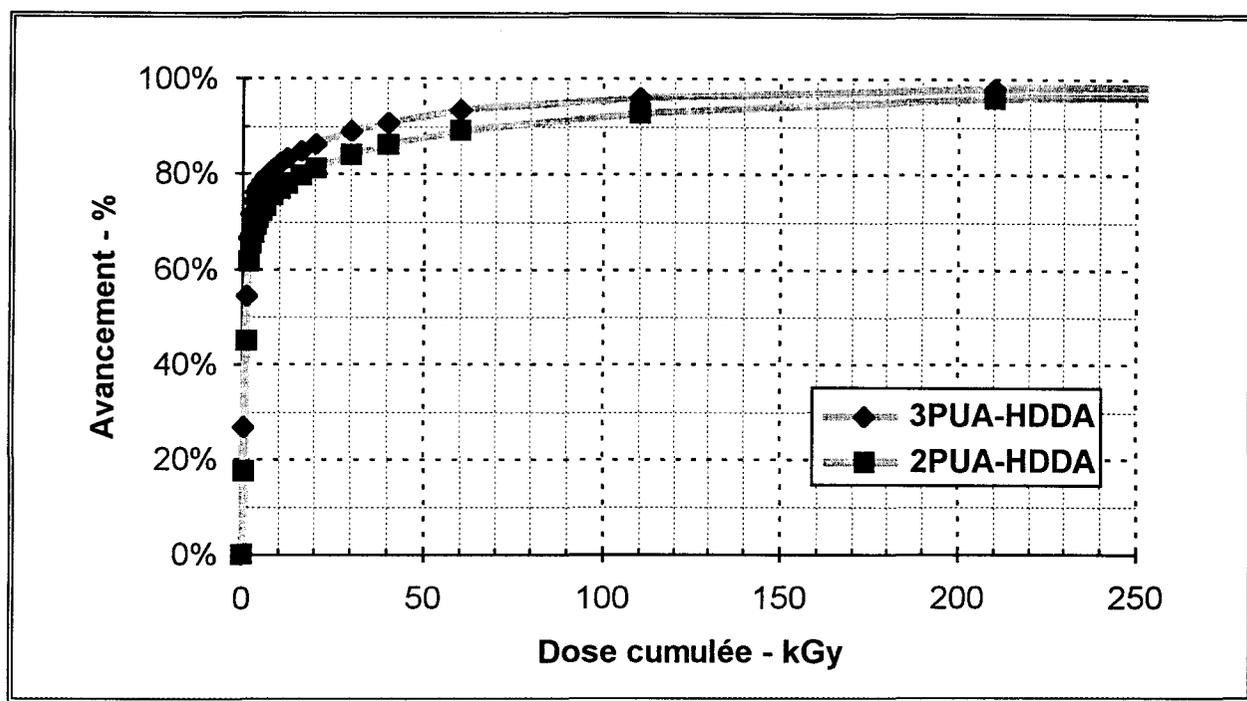


Graphe 9 Comparaison entre le prépolymère trifonctionnel et le difonctionnel. Le diluant est le même : HDDA.

La courbe représentant l'avancement de la formulation 3PUA-HDDA est au-dessus de celle représentant l'avancement de la formulation 2PUA-HDDA. Les pentes à l'origine sont identiques. Il semble donc que, **aux faibles doses**, la formulation 3PUA-HDDA réagit beaucoup plus vite grâce à la trifonctionnalité de l'oligomère.

Cependant, en examinant le Graphe 10, qui suit, nous voyons que les deux courbes se rejoignent aux fortes doses.

Aux premiers incréments de dose, le milieu est à l'état liquide, l'avancement se poursuit conformément aux cinétiques des polymérisations en solution. Mais, dès que l'on arrive à la formation de gel, la diffusion des espèces, voire de la réaction elle-même, est progressivement empêchée. L'avancement est alors contrôlé par la structure et la mobilité résiduelle dans le réseau. Les avancements des deux monomères deviennent quasiment identiques.

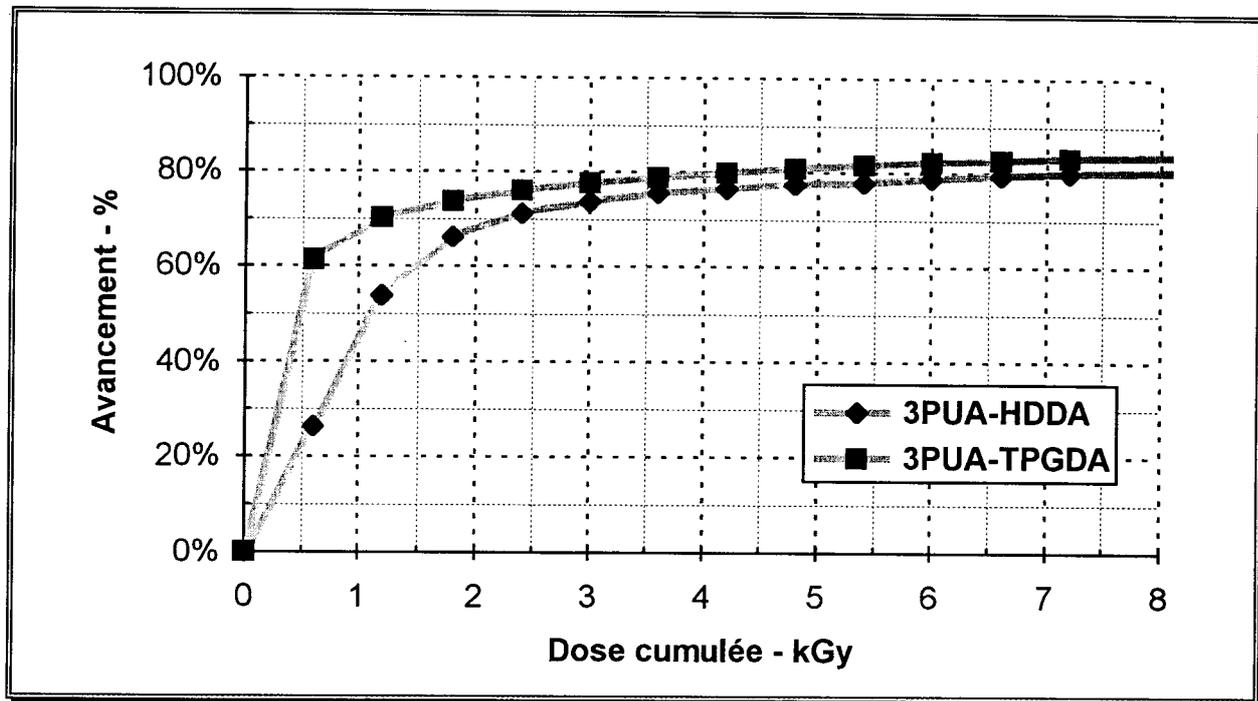


Graph 10 Comparaison entre le prépolymère trifonctionnel et le difonctionnel. Le diluant est le même : HDDA. Expérience complète.

Il est donc juste de penser que la réticulation se poursuit dans les deux formulations, sous l'effet du cumul de doses, jusqu'à atteindre 98%, et ce, indépendamment de la fonctionnalité du prépolymère. Ceci montre que sous l'effet de bombardements répétés d'électrons, la conversion des monomères peut avoisiner les 100 %.

3.2 Effets du diluant réactif

Pour étudier les effets du diluant réactif, nous allons comparer les formulations 3PUA-HDDA et 3PUA-TPGDA.



Graph 11 Comparaison entre la formulation 3PUA-HDDA et la formulation 3PUA-TPGDA. Le prépolymère est le même mais le diluant est différent.

La courbe représentant l'avancement du prépolymère dilué dans le TPGDA est au-dessus de celle représentant l'avancement du prépolymère dilué dans l'HDDA. Deux explications basées soit sur une différence de réactivité intrinsèque entre les systèmes, soit sur la présence d'un phénomène d'induction plus marqué pour le système comprenant de l'HDDA, sont possibles :

- Soit le diluant TPGDA est plus réactif que le diluant HDDA : la pente à l'origine de la courbe représentant l'avancement du prépolymère dilué dans le TPGDA est supérieure à celle de la courbe représentant l'avancement du prépolymère dilué dans l'HDDA. Nous avons représenté simplement ce phénomène sur le Schéma 18 :

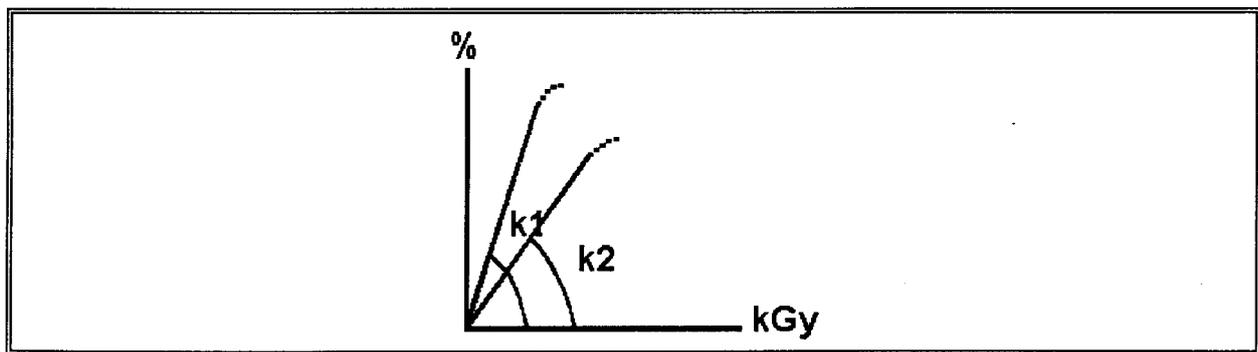


Schéma 18 Hypothèse des pentes à l'origine différentes.

- Soit la quantité d'inhibiteurs contenue dans le diluant HDDA est plus importante que celle contenue dans le diluant TPGDA : la période d'induction de la polymérisation est plus courte pour la courbe représentant l'avancement du prépolymère dilué dans le TPGDA que pour la courbe représentant l'avancement du prépolymère dilué dans l'HDDA. Cette hypothèse est représentée sur le Schéma 19 :

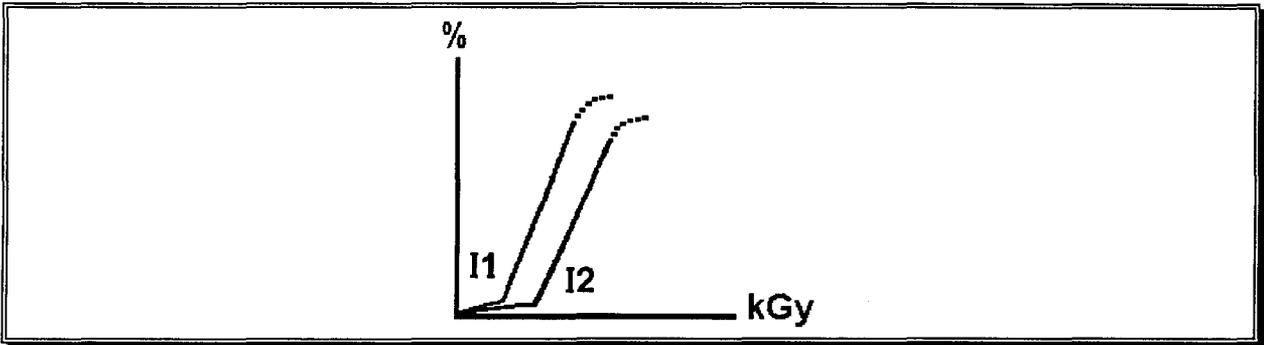


Schéma 19 Hypothèse des périodes d'induction différentes.

Nous remarquons toutefois, sur le Graphe 11 page 141, qu'à partir d'une dose cumulée de 8 kGy environ, les deux courbes se rejoignent. L'avancement devient identique et progresse sensiblement à la même vitesse dans un milieu solidifié.

Nous avons précisé au §2.6.1.2 que nous prenons la précaution de travailler à débit de dose constant. Il est intéressant de voir ce qui se produit quand on travaille à incrément de dose constant, en faisant varier le débit.

3.3 Effets du débit de dose

Nous avons déjà parlé de la formule qui exprime la valeur de la dose appliquée en fonction des paramètres du générateur d'électrons dont nous disposons (voir Chapitre 1, §2.3.1.1 page 40).

En estimant l'intensité du faisceau d'électrons constante sur toute la largeur de la fenêtre, nous exprimons le débit de dose ainsi :

$$\dot{D}_{\text{kGy.s}^{-1}} = \frac{D_{\text{kGy}}}{t_s} = \underbrace{\left(61,8 \times 10 \times \frac{30,48 \cdot 10^{-2}}{60} \right)}_k \times \frac{1}{z_m} \times I_{\text{mA}} \quad (46)$$

avec k la constante de l'appareil en $\text{kGy.m.s}^{-1}.\text{mA}^{-1}$ et z la distance sur laquelle l'échantillon est irradié.

Dans le cas du générateur CB150 Electrocurtain®, nous avons calculé la valeur de la distance sur laquelle l'échantillon est irradié et nous avons trouvé : $z = 6,2.10^{-2}$ m.

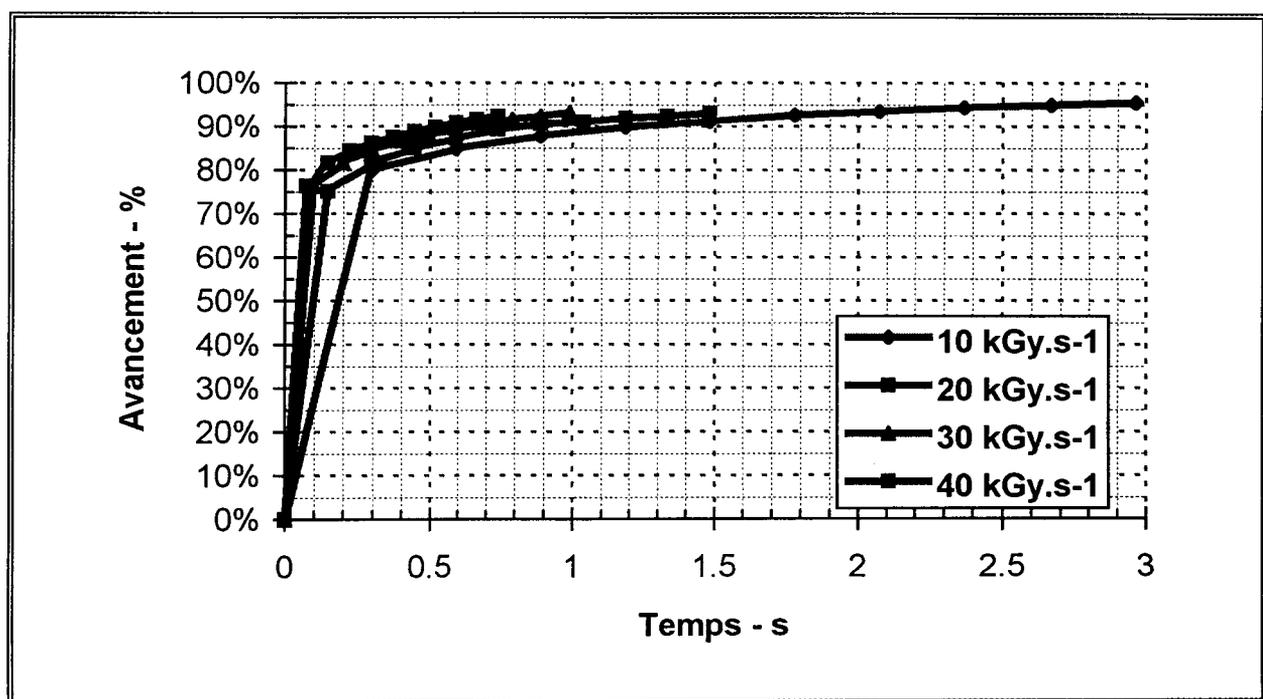
Nous obtenons donc l'expression du débit de dose en fonction de l'intensité du courant exprimée en mA :

$$\dot{D}_{\text{kGy.s}^{-1}} = 50,6 \times I_{\text{mA}} \quad (47)$$

Nous avons utilisé des incréments de dose constants, fixés à 3 kGy. La formulation étudiée est 3PUA-TPGDA (voir Tableau 9 page 123).

Les épaisseurs étalées sont toujours de 10 μm .

Nous observons dans un premier temps l'avancement de la polymérisation en fonction du temps d'irradiation :



Graph 12 Effets de différents débits de dose sur la formulation 3PUA-TPGDA.

L'avancement aux tous premiers kGy est légèrement différent d'une courbe à l'autre mais plus la polymérisation progresse plus l'écart s'atténue. Nous observons que pour les plus forts débits (30 et 40 kGy.s⁻¹) les avancements sont identiques.

Si on fait référence aux lois cinétiques appliquées dans le cas des milieux fluides, avec établissement de l'état stationnaire (la vitesse d'amorçage est égale à la vitesse de terminaison), on peut normalement exprimer la vitesse

de polymérisation en fonction du débit de dose à la puissance $\frac{1}{2}$ (voir Chapitre 1, §2.3.1.2.1). C'est ce que nous nous proposons de vérifier.

Nous posons d'abord l'équation de la vitesse de polymérisation :

$$R_p = \frac{\Delta N}{\Delta t} \text{ en mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad (48)$$

où ΔN est la variation du nombre de doubles liaisons ayant polymérisées pendant un temps Δt .

Comme le N est calculé d'après la variation de densité optique (D.O.) de la bande d'absorption IR à 810 cm^{-1} , et la conversion d'après la D.O. (voir Chapitre 2 §2.1.3 page 110), nous avons :

$$R_p = \frac{[C = C_{Acr}]_0}{\epsilon_{Acr} \times e} \times \frac{C_{t2}^{\%} - C_{t1}^{\%}}{t_2 - t_1} = F \times \frac{C_{t2}^{\%} - C_{t1}^{\%}}{t_2 - t_1} \quad (49)$$

avec $[C=C_{Acr}]_0$ la concentration initiale en double liaison acrylique, ϵ_{Acr} le coefficient d'extinction molaire de la double liaison acrylique à 810 cm^{-1} , e l'épaisseur du film, et $C^{\%}$ la conversion au temps donné.

Nous posons de plus les conventions suivantes pour l'obtention d'une dose donnée à l'aide de différents débits :

D/t (kGy.s ⁻¹)	t ₂ -t ₁ = a.t ₀ (s)
10	4 t ₀
20	2 t ₀
30	4/3 t ₀
40	t ₀

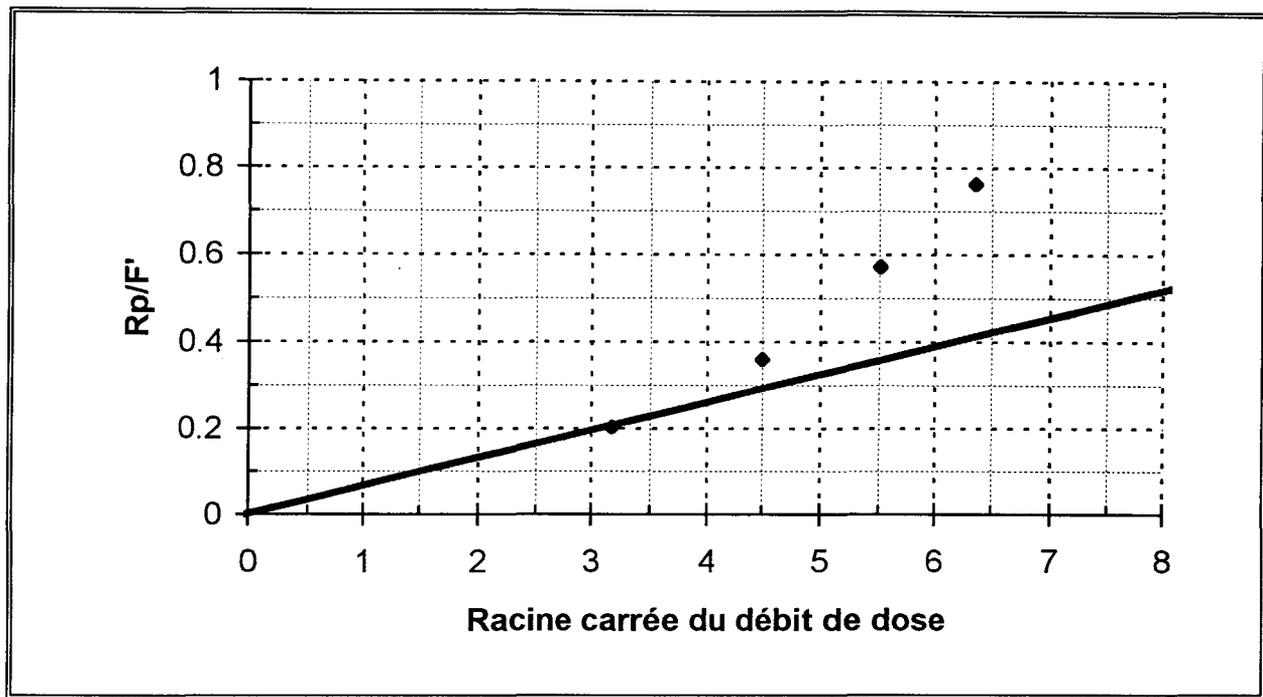
Tableau 14 Conventions pour l'expression de t₂-t₁ en fonction d'un temps t₀, temps de passage pour obtenir une dose au débit de dose 40 kGy.s⁻¹.

Nous avons donc finalement l'expression :

$$R_p = F' \times \frac{C_{t2}^{\%} - C_{t1}^{\%}}{a} \quad (50)$$

avec a valant 4, 2, 4/3 ou 1 selon le débit et $F'=F/t_0$.

Nous pouvons donc tracer le rapport R_p/F' , grâce à cette formule faisant intervenir les conversions, en fonction de la racine carré du débit de dose :



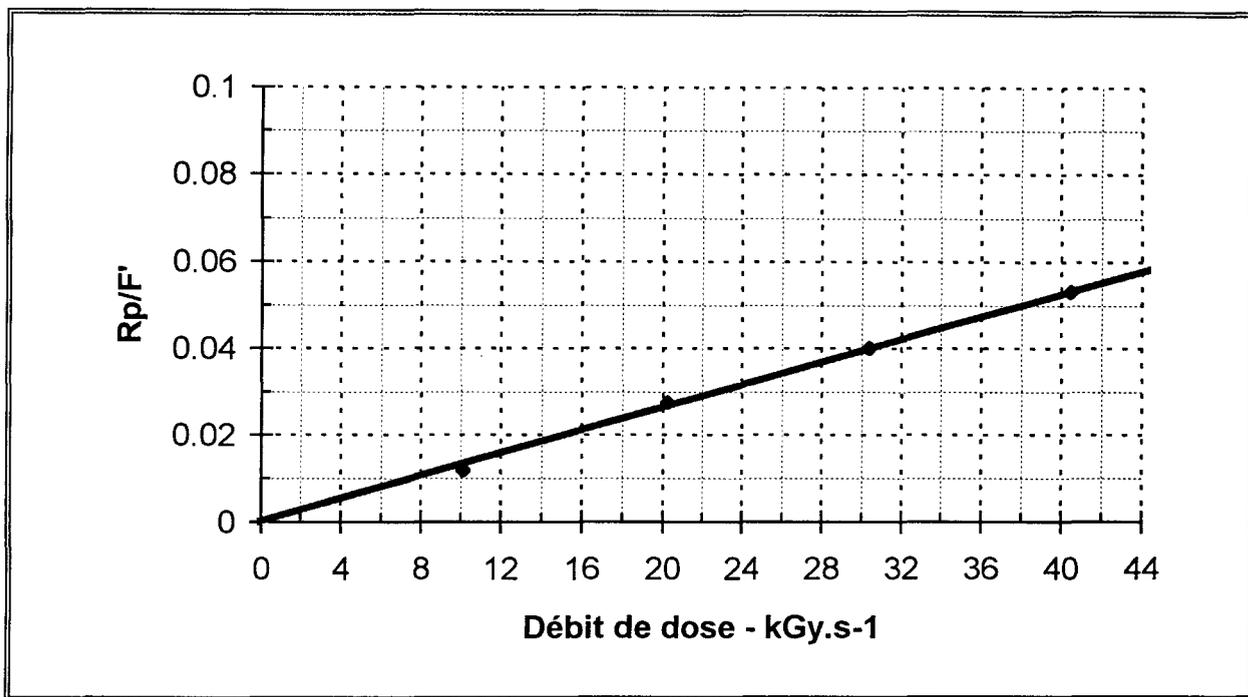
Graph 13 Expression de la proportionnalité de la vitesse de polymérisation en fonction de la racine carrée du débit de dose.

En fait, les points représentés sur le Graphe 13 correspondraient mieux à une dépendance à l'ordre 1 du débit de dose.

Si on reprend l'examen du Graphe 12, l'estimation de la vitesse initiale par la mesure de la pente entre l'origine et le point représentant la mesure correspondant à la première dose appliquée est entachée d'une erreur certaine à la résolution utilisée.

Cependant, nous pouvons poursuivre notre étude des ordres de réaction en nous intéressant aux mesures correspondant au deuxième incrément de dose appliqué.

Si nous supposons que la gélification qui commence à se produire entraîne une terminaison monomoléculaire, nous devons observer un ordre 1. Nous appliquons toujours la formule (50) pour tracer le rapport R_p/F' en fonction du débit de dose cette fois :



Graph 14 Expression de la proportionnalité de la vitesse de polymérisation en fonction du débit de dose.

Les points que nous obtenons par ce nouveau tracé sont bien alignés, cela vérifie l'ordre 1 attribuable à une réaction monomoléculaire de terminaison dans cette seconde phase de réaction.

Des expériences ont pu être réalisées au laboratoire avec une résolution plus importante en appliquant des incréments de doses plus faibles. L'exploitation des résultats obtenus à différents débits de dose a bien conduit à la vérification de la loi déjà exprimée (voir Chapitre 1, équation (11) page 43) pour les plus faibles doses. Cela a confirmé l'existence d'un processus de terminaison bimoléculaire en début de réaction.

4 - Conclusions

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, ou spectromètre IRTF, est un instrument adéquat pour l'analyse de formulations polyuréthanes acryliques, aussi bien par la technique de grattage, que par la transmission.

Il résulte de ces travaux que lors du bombardement électronique, la réticulation est uniforme dans l'épaisseur du film et que le fait de reconstituer des cinétiques point par point par incréments de dose était tout à fait judicieux.

Nous avons observé enfin dans ce chapitre que :

- ⇒ Le polyuréthane acrylique **trifonctionnel** EB264 est plus réactif aux faibles doses (60 kGy) que le polyuréthane **difonctionnel** EB284, cet effet disparaissant également aux plus fortes doses (110 kGy), voir §3.1
- ⇒ Le diluant TPGDA semble plus réactif que le diluant HDDA aux faibles doses (2 kGy), mais cet effet disparaît aux plus fortes doses (10 kGy), voir §3.2
- ⇒ La mise en évidence de différents régimes est possible, voir §3.3 :
 - ① Proportionnalité entre vitesse de polymérisation et racine carrée du débit de dose pour une terminaison bimoléculaire,
 - ② Proportionnalité entre vitesse de polymérisation et débit de dose pour une terminaison monomoléculaire.

Nous pouvons maintenant aborder le chapitre suivant qui va nous permettre de conclure sur la différence de réactivité supposée pour les diluants TPGDA et HDDA.

CHAPITRE 4.

Comparaison des cinétiques
de polymérisation de
monomères acryliques en
parallèle sous UV et sous EB

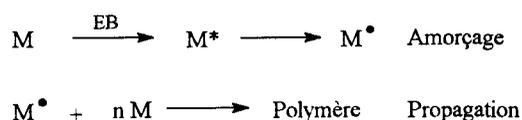
Nous avons vu (Chapitre 3 §3.2 page 140) que les systèmes contenant le même prépolymère mais un diluant réactif difonctionnel distinct se comportent différemment quand ils sont traités sous bombardement électronique.

Afin d'apporter des éclaircissements à cette question, nous allons examiner plus en détail le comportement des monomères purs : le DiAcrylate de TriPropylène Glycol et le DiAcrylate 1,6- d'Hexane Diol. Nous allons revenir sur les deux hypothèses posées :

- réactivité intrinsèque des monomères différente,
- présence d'inhibiteurs en quantités différentes.

La deuxième hypothèse a rapidement pu être écartée, car c'est justement le monomère supposé le plus réactif qui est stabilisé avec la plus grande quantité d'inhibiteurs. Par exemple, dans le catalogue Aldrich, le monomère TPGDA est stabilisé avec 250 ppm d'hydroquinone monométhyl éther et le monomère HDDA est stabilisé avec 100 ppm seulement.

Il nous reste donc la première hypothèse, mais il faut évaluer dans quelle mesure la structure des monomères traités sous EB intervient dans la phase d'amorçage d'une part, et dans la phase de propagation d'autre part.



Afin de dissocier ces deux effets, nous avons conduit une étude comparative des polymérisations amorcées sous faisceau d'électrons ou sous rayonnement UV. Dans ce dernier cas, un même photoamorceur a été introduit à la même concentration dans les monomères ou dans les formulations. Les vitesses d'amorçage peuvent être alors considérées comme égales.

Deux sources de rayonnement UV ont été utilisées :

- le Minicure équipé de tubes au Mercure Moyenne Pression de 120 W.cm^{-1} ,
- la lampe Hanovia, source au Xénon de 900 W.

Enfin, nous examinerons les expériences de spectroscopie infrarouge en temps réel réalisées par l'équipe de C. Decker sur nos formulations.

Avant de commencer l'étude du comportement de nos deux monomères, il nous faut préparer ces monomères. Nous savons en effet que ces monomères contiennent un inhibiteur qu'il nous faudra enlever pour éviter de fausser nos comparaisons sur les cinétiques d'amorçage (bien souvent les auteurs négligent ces effets d'inhibition).

1 - Préparation des monomères

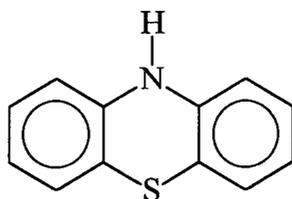
Les monomères TPGDA et HDDA qui nous sont fournis sont stabilisés avec un inhibiteur de polymérisation.

L'inhibiteur permet d'éviter l'auto-polymérisation thermique ou photochimique qui risque de se produire au stockage.

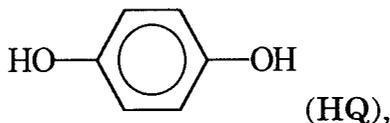
Généralement, la quantité d'inhibiteur est de quelques centaines de ppm. Cela pourrait gêner nos expériences car nous ne savons pas si les deux monomères à comparer sont stabilisés avec la même quantité d'inhibiteur.

Dans un premier temps il nous faut identifier cet inhibiteur.

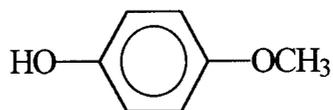
Les inhibiteurs utilisés le plus couramment sont [210] :



- La Phénothiazine :



- L'Hydroquinone :

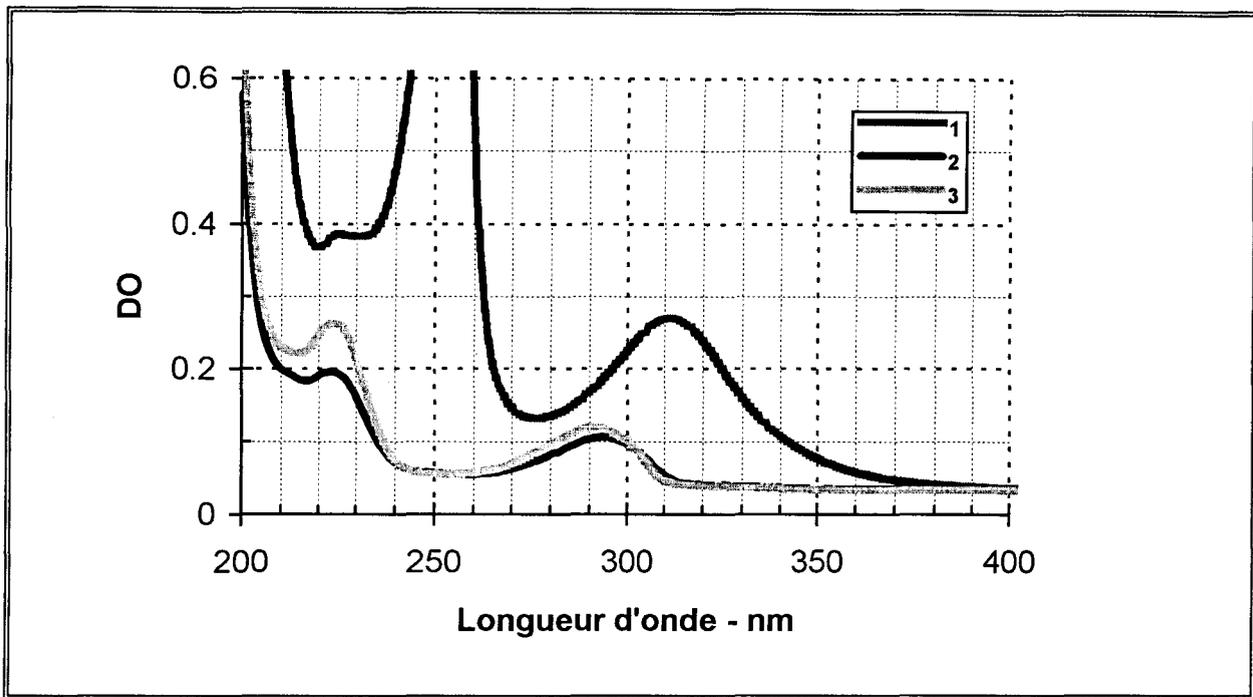


- Le 4-Méthoxyphénol :

ou

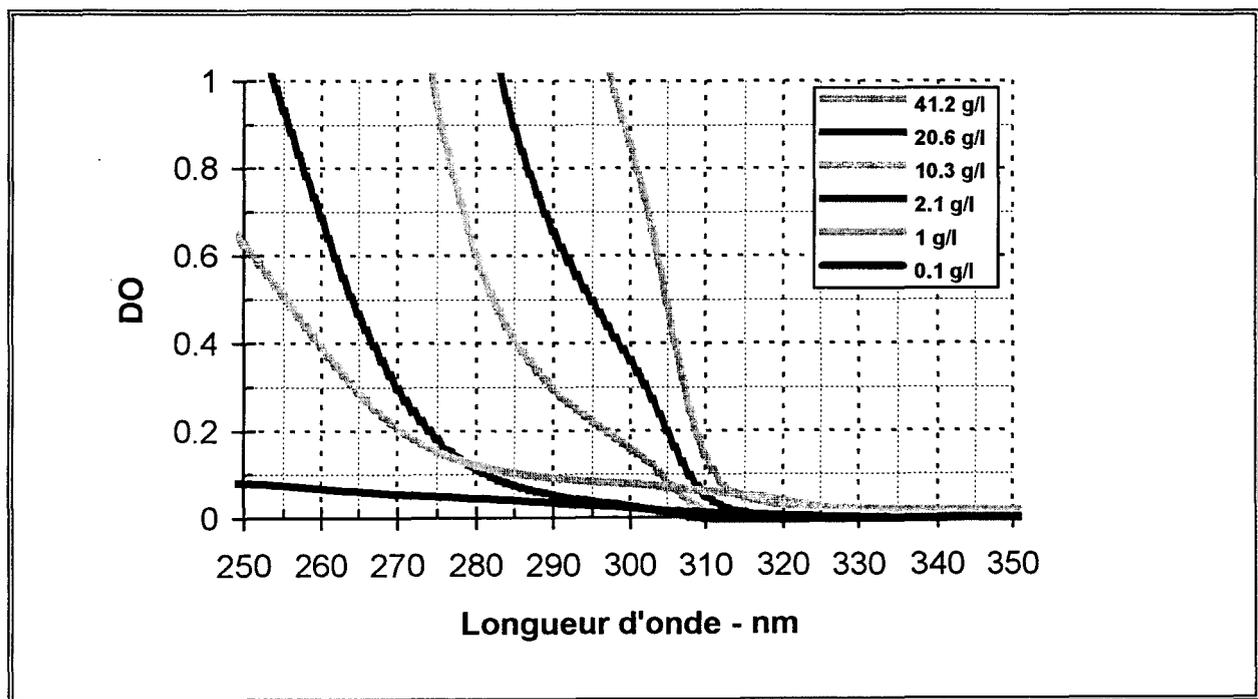
hydroquinone monomethyl éther (MeHQ).

Les spectres UV de ces composés dilués dans l'éthanol sont enregistrés.

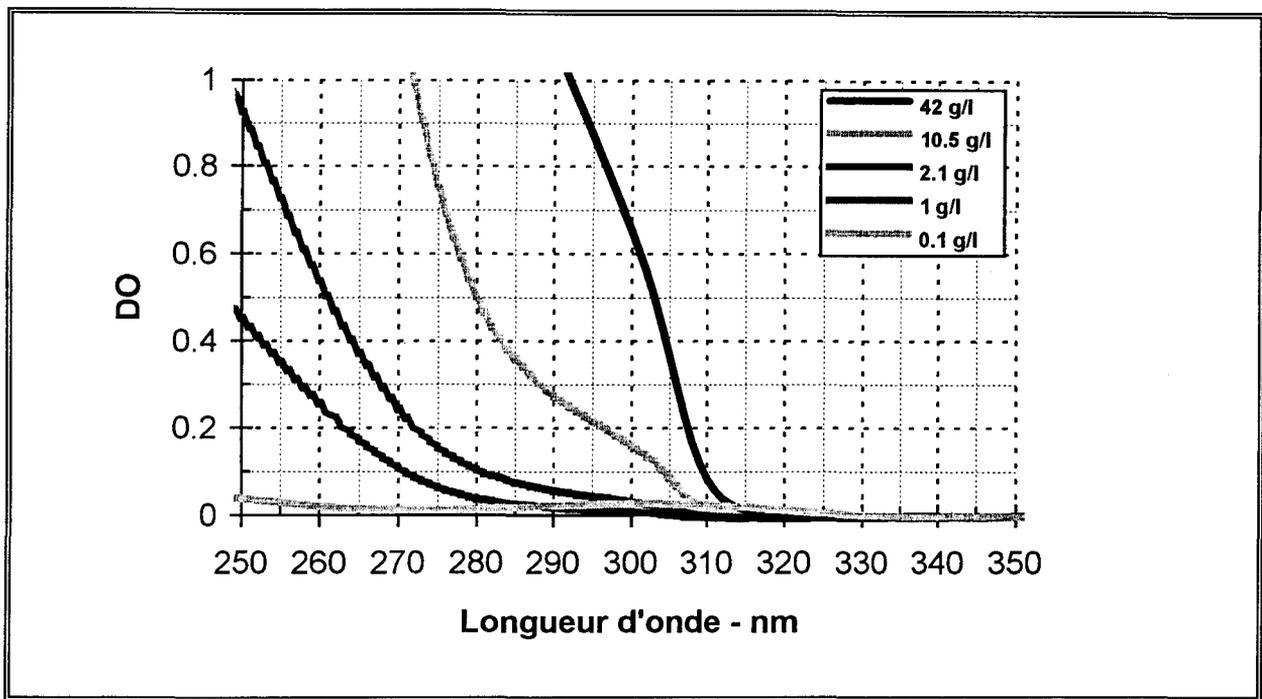


Spectre 9 Spectres d'absorption des inhibiteurs. 1) Phénothiazine, 2) Hydroquinone, 3) 4-Méthoxyphénol ($c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $e = 1 \text{ mm}$).

Nous faisons de même avec nos deux monomères acryliques :



Spectre 10 Absorption UV de l'HDDA ($c = 41.2, 20.6, 10.3, 2.1, 1, \text{ et } 0.1 \text{ g/l}$, avec $e = 10 \text{ mm}$).



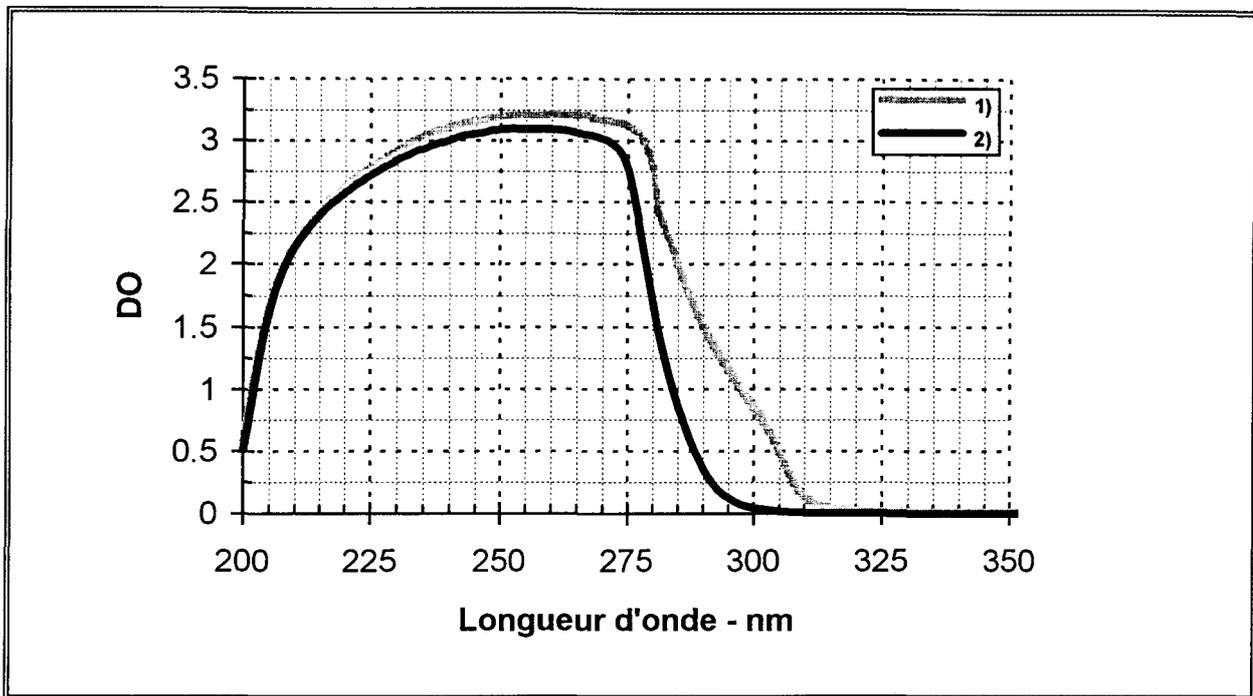
Spectre 11 Absorption UV du TPGDA ($c = 42, 10.5, 2.1, 1, \text{ et } 0.1 \text{ g/l}$, avec $e = 10 \text{ mm}$).

En comparant les spectres UV des inhibiteurs (Spectre 9) à ceux des monomères acryliques (Spectre 10 et Spectre 11), la phénothiazine est écartée.

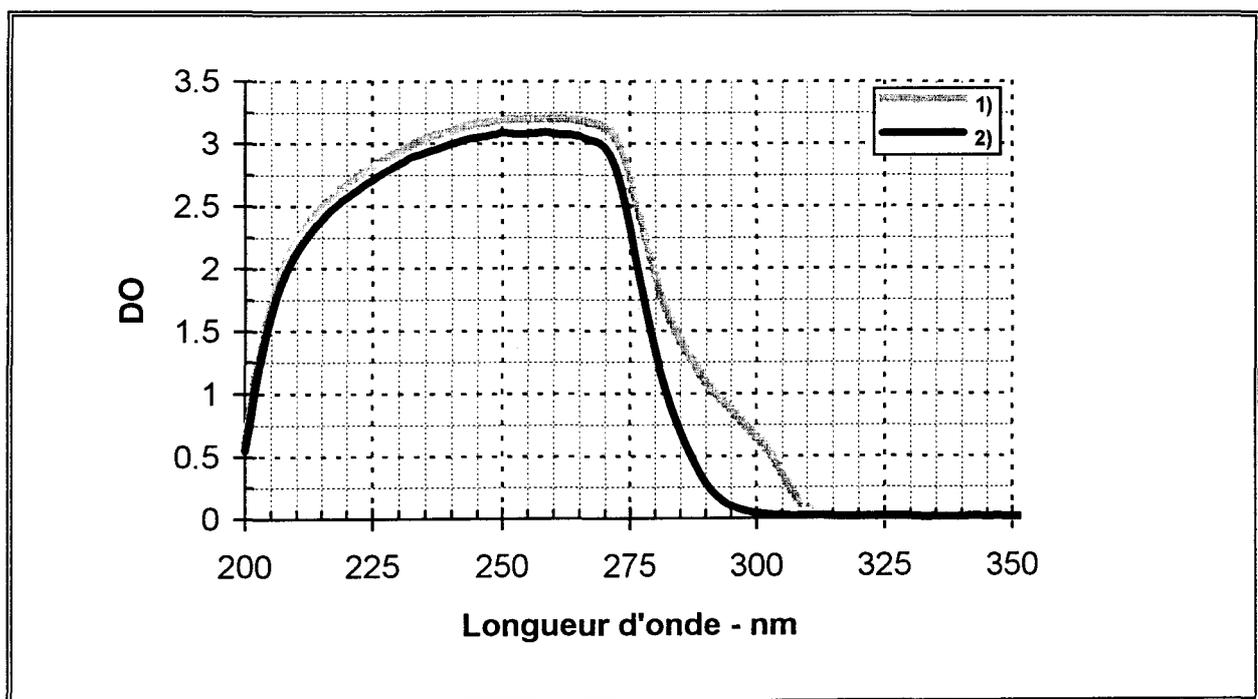
Par contre, nous ne pouvons dire entre l'hydroquinone et le 4-méthoxyphénol, lequel est présent. Nous avons sans doute affaire à un stabilisant de cette famille.

Nous disposons d'une résine de chromatographie basique dont nous pouvons garnir des colonnes pour ôter les inhibiteurs des formulations. Cette garniture provient de la société Aldrich. Nous l'avons choisie spécifiquement pour enlever l'hydroquinone et le 4-méthoxyphénol.

Nous passons quelques ml de nos monomères sur ces colonnes. Nous diluons les monomères recueillis dans l'éthanol et nous enregistrons leurs spectres UV que nous comparons à ceux obtenus précédemment (Spectre 10 et Spectre 11) :



Spectre 12 Absorption UV de l'HDDA, 1) avec inhibiteurs, 2) après passage sur colonne pour enlever l'inhibiteur (c = 40 g/l avec e = 10 mm). Il y a saturation du spectromètre dans la région allant de 200 à 275 nm.



Spectre 13 Absorption UV du TPGDA, 1) avec inhibiteurs, 2) après passage sur colonne pour enlever l'inhibiteur (c = 40 g/l avec e = 10 mm). Il y a saturation du spectromètre dans la région allant de 200 à 275 nm.

En observant ces nouveaux spectres, nous voyons que l'épaule attribué à l'inhibiteur disparaît complètement après le passage sur colonne.

Le fait de passer nos monomères sur ces colonnes remplies d'une garniture spécifique aux inhibiteurs est donc bien efficace.

Maintenant que nous nous sommes affranchis de la présence d'inhibiteur pour stabiliser les monomères, nous pouvons étudier leur polymérisation, et notamment comparer de façon fiable les amorçages.

Commençons par effectuer le traitement sous accélérateur d'électrons.

2 - Traitement sous Bombardement Électronique

Les cinétiques sont toujours établies de la même façon. Nous déposons une faible quantité de monomère (5 µl) sur une face de NaCl. Nous étalons le monomère sur la face à l'aide d'une réglette d'étalement calibrée (*bar coater*). L'épaisseur choisie est de 10 µm.

La face est fixée dans le porte-échantillon, et le spectre du monomère liquide est enregistré. Ensuite le monomère reçoit plusieurs fois une même dose en passant sous le rideau d'électrons, entre chaque passage un spectre est enregistré.

L'incrément de dose choisi est de 0.6 kGy ($I = 0.2 \text{ mA}$), c'est la valeur la plus faible que nous pouvons appliquer avec la précision désirée. Le temps d'inertisation est de 3 minutes dans le sas d'entrée de l'accélérateur d'électrons.

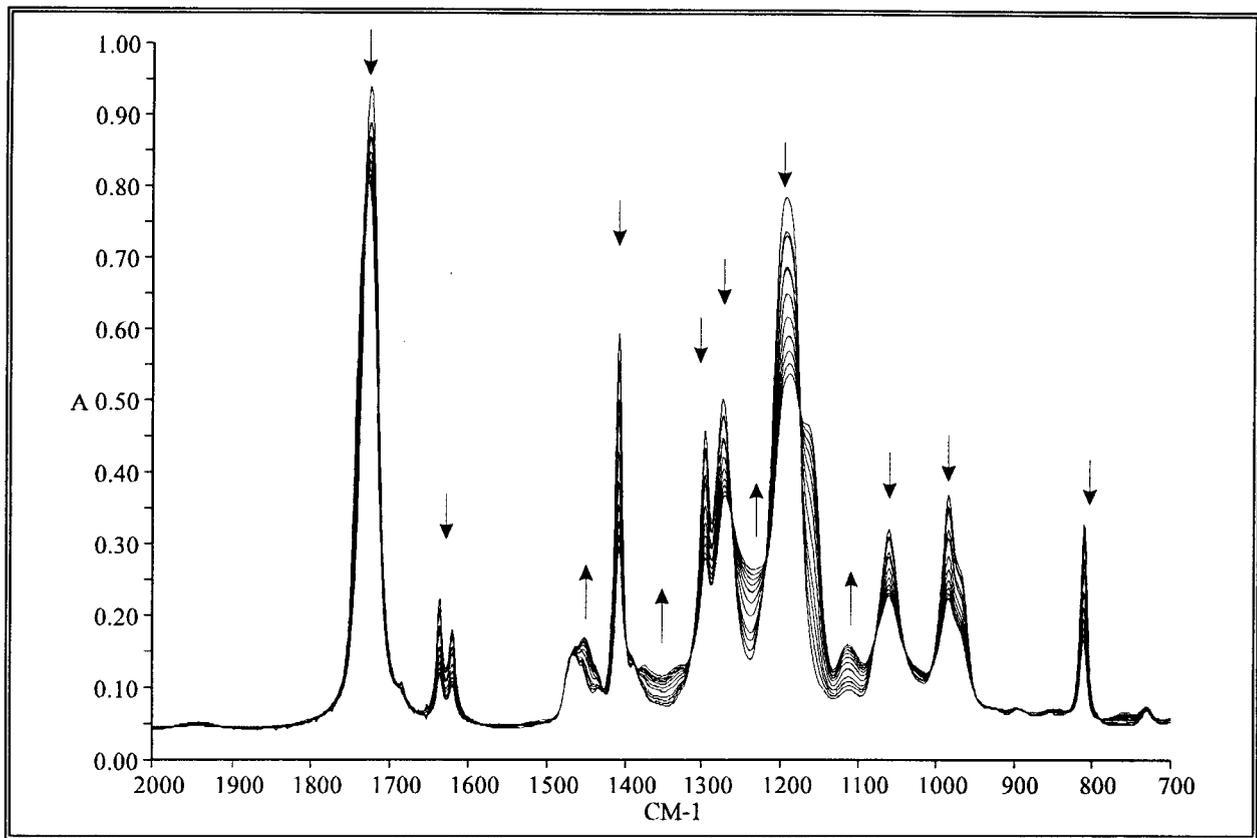
Chaque monomère reçoit 26 fois la dose minimale de 0.6 kGy, soit 15.6 kGy au total.

Dans un premier temps, analysons les spectres obtenus pour la polymérisation des monomères HDDA et TPGDA. Ensuite, nous comparerons les conversions de ces monomères.

2.1 Spectres obtenus lors de la polymérisation des monomères

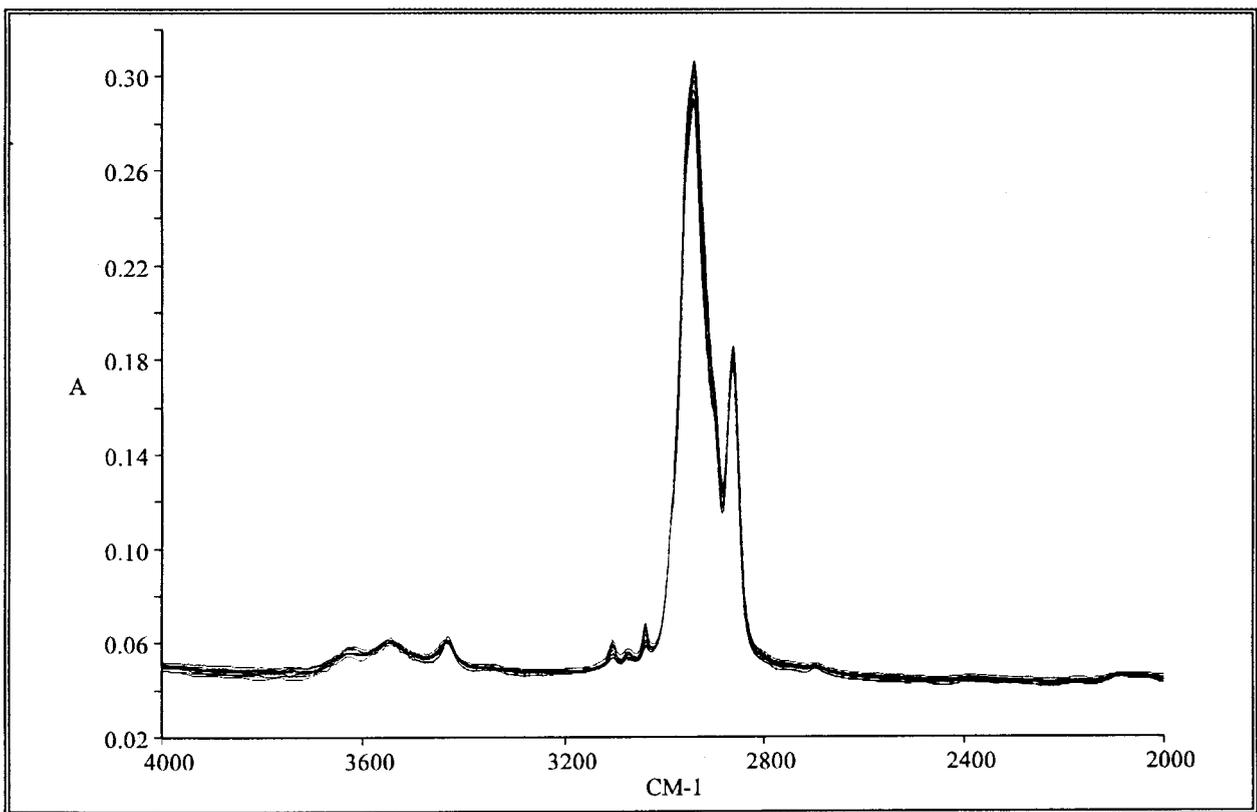
Comme nous l'avons mentionné précédemment, les spectres obtenus en transmission sont tous parfaitement superposables. Cela nous permet de visualiser parfaitement la disparition des bandes caractéristiques de la fonction acrylique.

Regardons plus en détail la zone allant de 2000 cm^{-1} à 700 cm^{-1} :



Spectre 14 Evolution des bandes de la zone de 2000 cm^{-1} à 700 cm^{-1} des spectres du monomère HDDA polymérisé sous EB.

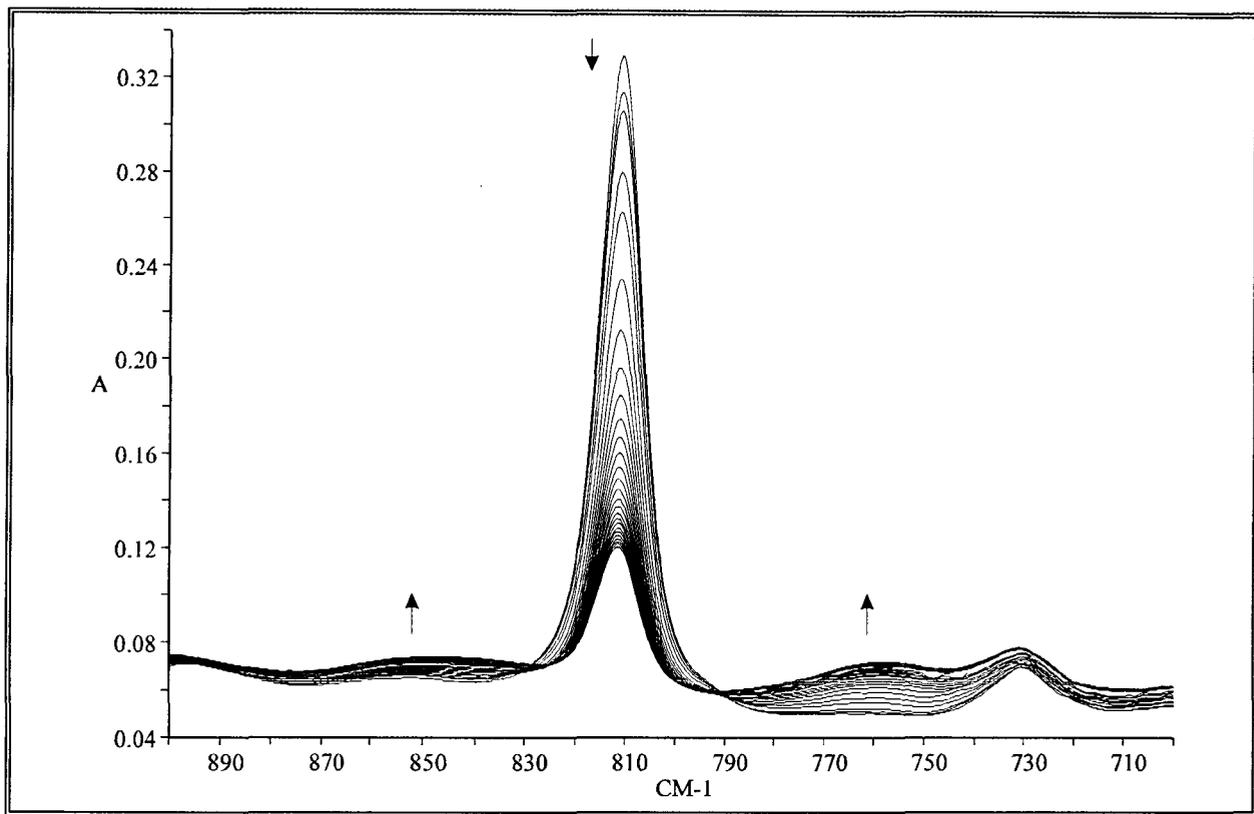
Nous voyons clairement apparaître de nombreux points isobestiques.



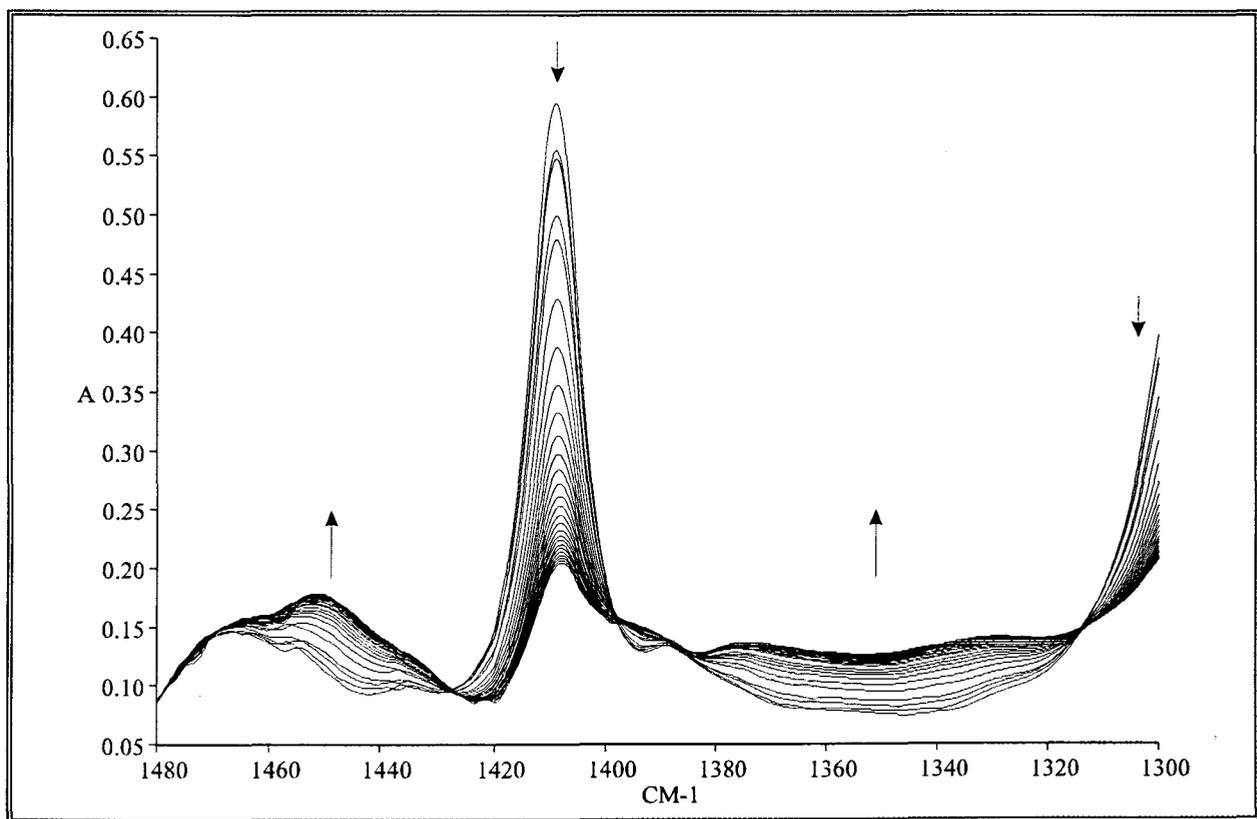
Spectre 15 Evolution des bandes de la zone de 4000 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} des spectres du monomère HDDA.

Si nous regardons la zone au delà de 2000 cm^{-1} (Spectre 15), nous remarquons que dans cette zone les bandes demeurent inchangées.

Nous pouvons examiner de plus près les bandes à 811 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} .



Spectre 16 Evolution de la bande à 811 cm^{-1} des spectres du monomère HDDA.



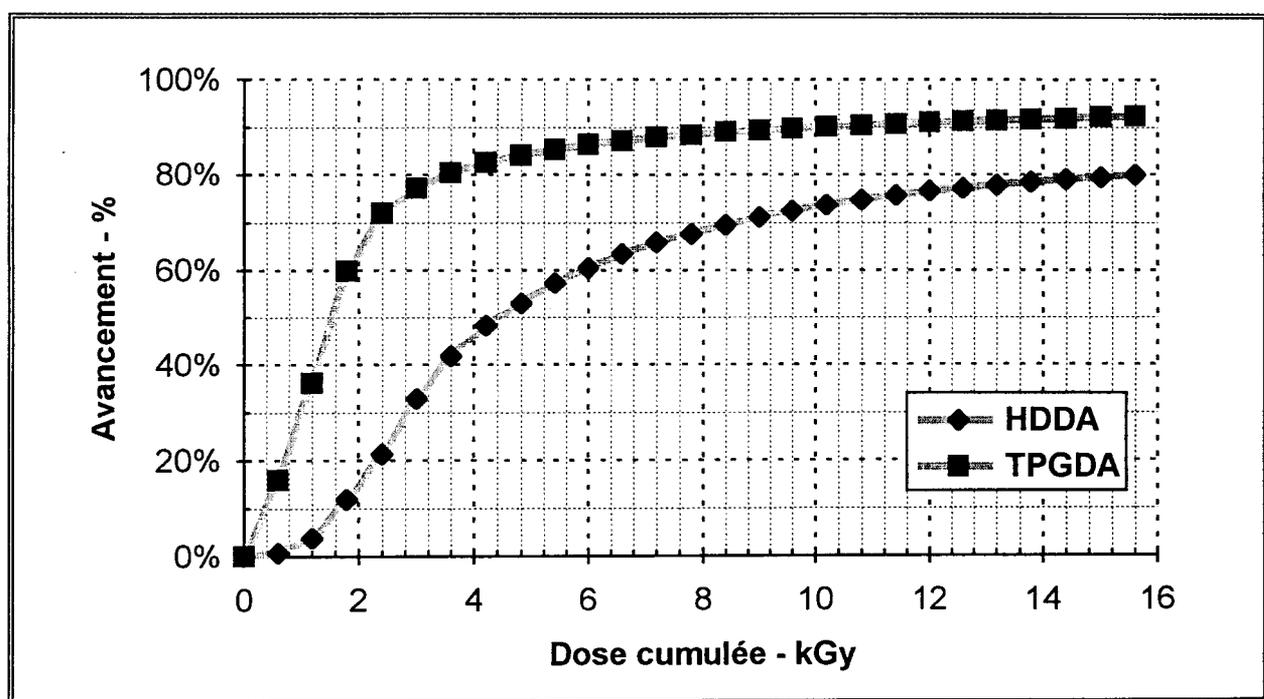
Spectre 17 Evolution de la bande à 1410 cm^{-1} des spectres du monomère HDDA.

En examinant ces bandes, nous voyons que les pics disparaissent de plus en plus lentement. Nous avons arrêté l'expérience à 15.6 kGy, mais en la poursuivant ou en appliquant une forte dose, nous pourrions voir les pics disparaître presque complètement.

Maintenant que nous avons examiné en détail les spectres des monomères, comparons les avancements de chacun.

2.2 Avancements de la polymérisation des monomères obtenus sous bombardement électronique

Nous avons déjà vu au Chapitre 3, la manière dont est calculé l'avancement. Comme nous travaillons en transmission et que les spectres sont parfaitement superposables, nous travaillons avec les hauteurs de bandes (voir équation (45)).



Graph 15 Comparaison entre les avancements de polymérisation des monomères TPGDA et HDDA sous faisceaux d'électrons.

La première chose que nous remarquons en examinant ce graphe, est que la pente à l'origine de la courbe représentant l'avancement de la polymérisation du TPGDA est nettement supérieure à celle de la courbe représentant l'avancement de la polymérisation de l'HDDA.

La seconde remarque que nous pouvons faire est qu'à la fin de l'expérience, c'est à dire à la dose totale de 15.6 kGy, l'avancement de la polymérisation de l'HDDA reste inférieur de 13 % à celui de la polymérisation du TPGDA.

Nous voyons, surtout pour l'avancement de la polymérisation du TPGDA, que la cinétique est fortement ralentie après 8 kGy mais que la conversion continue à se faire à chaque nouvel incrément de dose.

Nous obtenons ici le même classement relatif pour les réactivités des monomères HDDA et TPGDA qu'au Chapitre 3 §3.2 page 140.

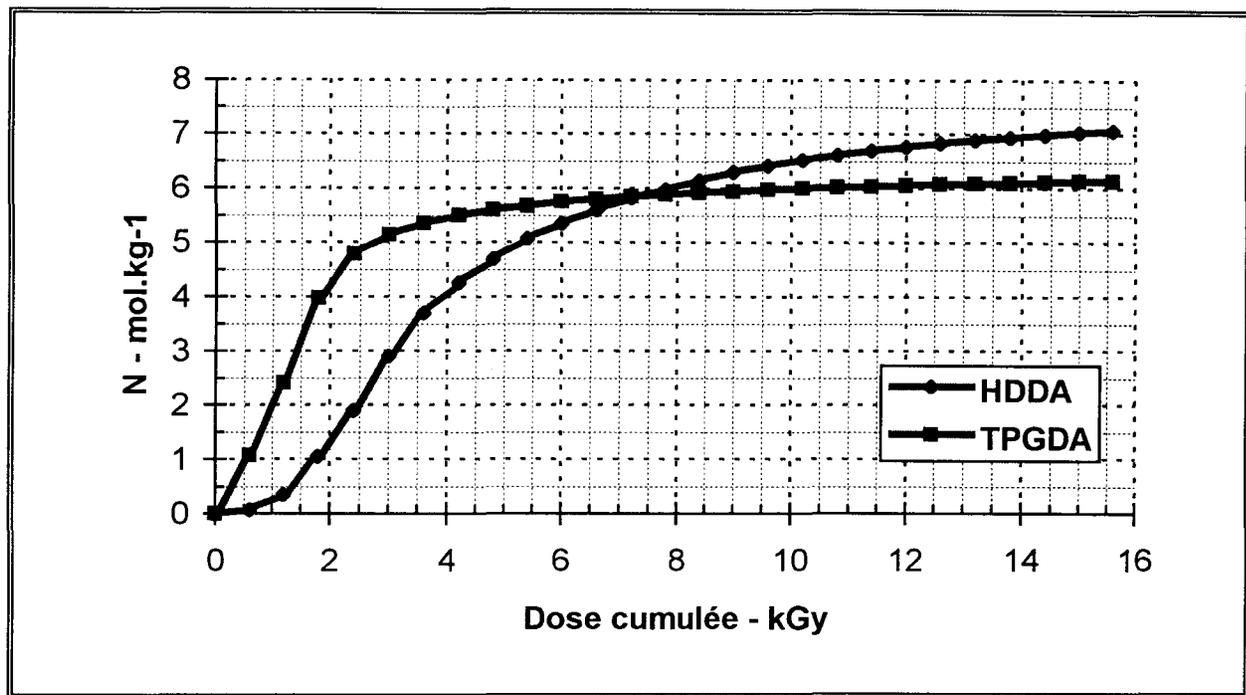
Cependant, il faut faire attention ici à la définition de ces avancements. L'avancement représente le taux de disparition de la fonction acrylate. Or, la concentration en doubles liaisons acryliques n'est pas identique pour les deux monomères étudiés.

Si nous voulons comparer les vitesses de polymérisation dans l'absolu, il nous faut multiplier les avancements par les concentrations en doubles liaisons respectives de l'HDDA et du TPGDA. Le calcul se fait suivant l'équation (40) du Chapitre 2 §2.1.3. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

monomère	fonctionnalité	M (g.mol ⁻¹)	d (kg.l ⁻¹)	[C=C] ₀ (mol.kg ⁻¹)
HDDA	2	226.27	1.030	8.839
TPGDA	2	300.35	1.050	6.659

Tableau 15 Calcul de la concentration en doubles liaisons acryliques initiale des monomères HDDA et TPGDA.

En multipliant la conversion par la concentration initiale en doubles liaisons acryliques, on obtient l'évolution du nombre de doubles liaisons net :



Graph 16 Evolution du nombre N de doubles liaisons ayant polymérisées en fonction de la dose reçue pour les monomères HDDA et TPGDA.

Cette nouvelle représentation de l'évolution de la polymérisation permet de voir que le TPGDA est bien plus réactif à l'origine que l'HDDA. Les vitesses maximales, appréciées après les phénomènes d'induction observés pour les premiers incréments de dose, sont dans un rapport de 2 pour 1 en faveur du TPGDA.

A forte dose, la tendance s'inverse et les doubles liaisons du monomère HDDA continuent à réagir mais pas celles du TPGDA qui atteint très tôt (vers 6 kGy) son maximum à 92 % de conversion (voir Graph 15).

Après ces premières expériences faites sous EB, nous pouvons déjà dire qu'intrinsèquement le monomère TPGDA est plus réactif au début de la polymérisation que le monomère HDDA.

Cela confirme les observations du chapitre précédent et justifie l'étude comparative UV et EB qui permettra de trancher sur le type de phénomène mis en jeu.

3 - Traitement sous rayonnement Ultraviolet

Le traitement sous rayonnement UV diffère du traitement sous EB en quelques points déjà évoqués (voir Chapitre 1).

De même pour nos expériences, nous préparons les échantillons différemment. Voyons d'abord ce qui change dans la préparation.

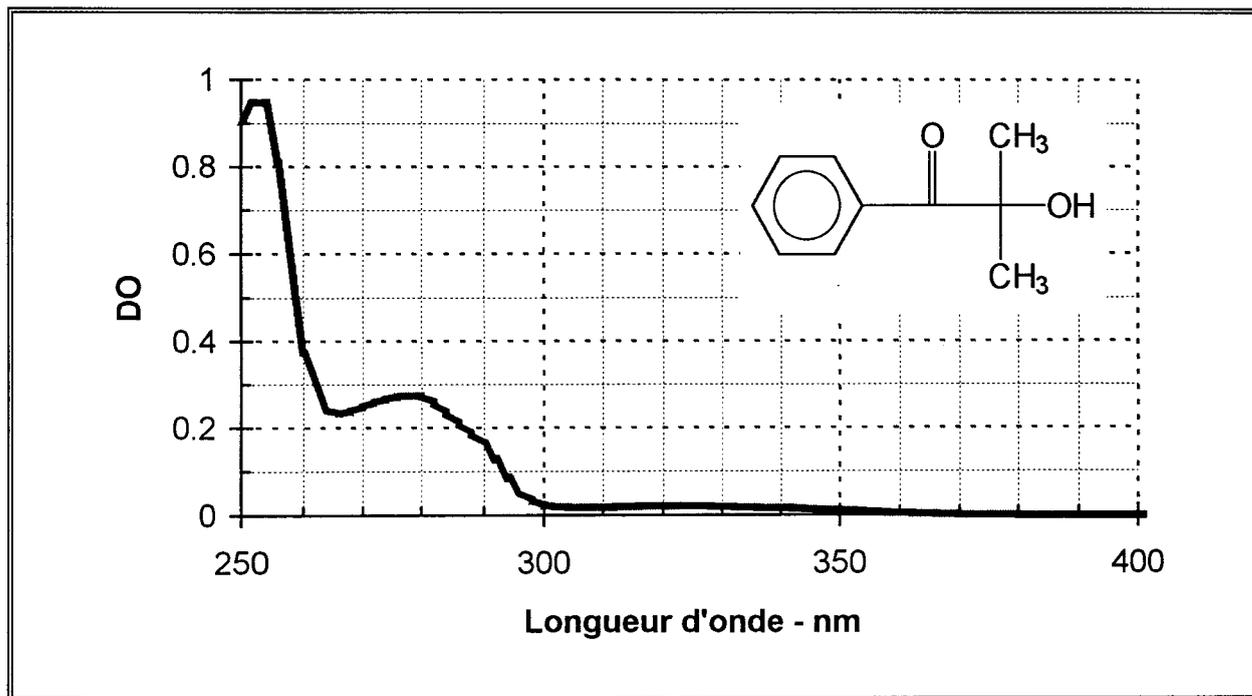
3.1 Préparation des échantillons

Pour que nos monomères polymérisent sous le rayonnement UV, beaucoup moins énergétique que les électrons accélérés, nous devons leur ajouter un amorceur de polymérisation.

3.1.1 Ajout d'un amorceur

Nous avons choisi le Darocur 1173 (ou 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropan-1-one) car étant liquide il est facilement incorporé au milieu.

Voici le spectre UV de cet amorceur :



Spectre 18 Absorption UV du Darocur 1173 dans l'acétate d'éthyle ($c = 0.51$ g/l et $e = 1$ mm).

Nous préparons nos monomères avec 0.5 % en masse d'amorceur.

3.1.2 Ajout d'une deuxième face de NaCl

Les faces de NaCl sont suffisamment transparentes au rayonnement UV pour permettre de traiter les formulations dans une cellule fermée.

A l'aide d'un film de PTFE d'épaisseur 10 μm , nous avons réalisé des entre-toises que nous plaçons entre les deux faces de NaCl. Nous contrôlons ainsi parfaitement l'épaisseur de la formulation entre les deux faces.

En fait au lieu de rajouter une face entière (d'épaisseur 8 mm) au dessus de l'autre, nous ajoutons une demi-face de NaCl.

Voici un schéma représentant la formulation prise en "sandwich" :

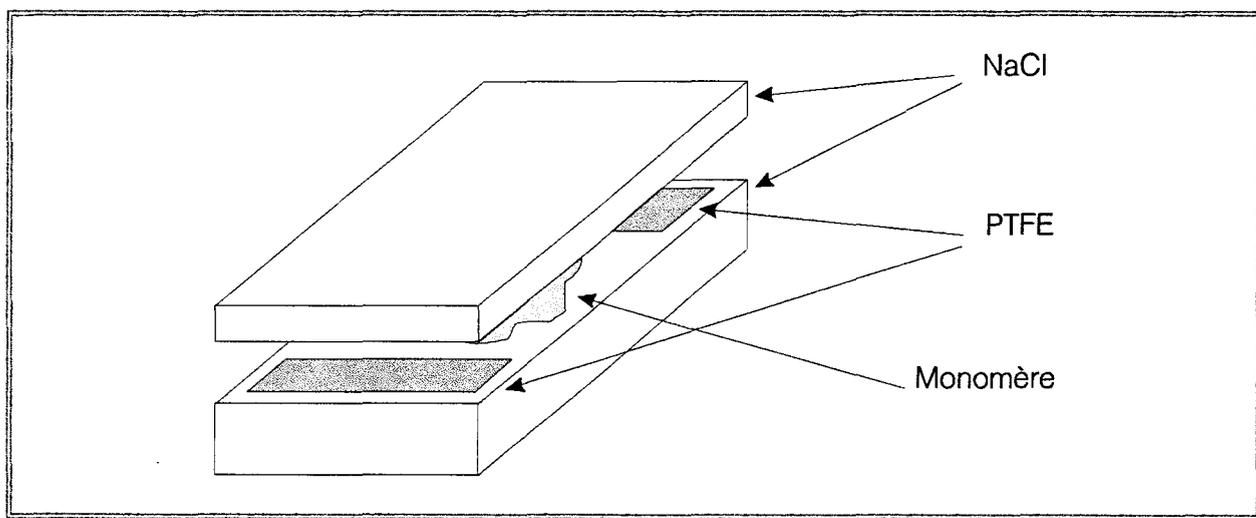


Schéma 20 Représentation du monomère pris en sandwich entre une demi-face de NaCl et une face entière.

Le fait d'enfermer le monomère entre 2 faces nous permet de minimiser les effets d'inhibition dus à l'oxygène, inhibition qui n'existait pas dans le traitement sous faisceau d'électrons en raison de l'inertisation sous azote.

Nous venons de voir quel amorceur nous avons rajouté à nos formulations et en quelle quantité et la nouvelle façon de préparer les échantillons. Nous pouvons passer au détail des expériences sous Minicure d'abord et ensuite sous lampe Hanovia.

3.2 Expériences sous rayonnement UV à l'aide du Minicure

Le rayonnement UV issu des lampes du Minicure est un rayonnement chaud, puisque rien ne vient stopper les émissions d'infrarouge de la lampe.

L'appareil Minicure se compose d'un tapis roulant sur lequel on dépose l'échantillon à traiter. Ce tapis roulant entraîne l'échantillon sous des lampes émettant un rayonnement chaud.

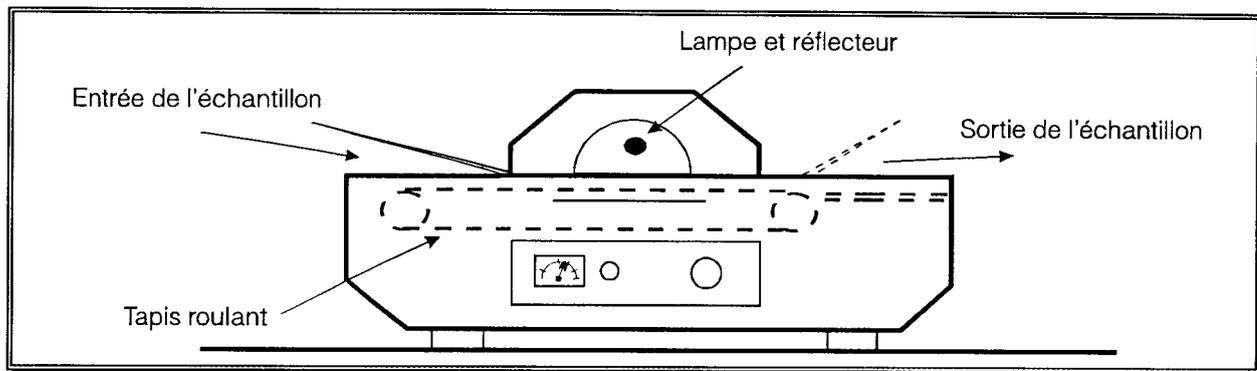
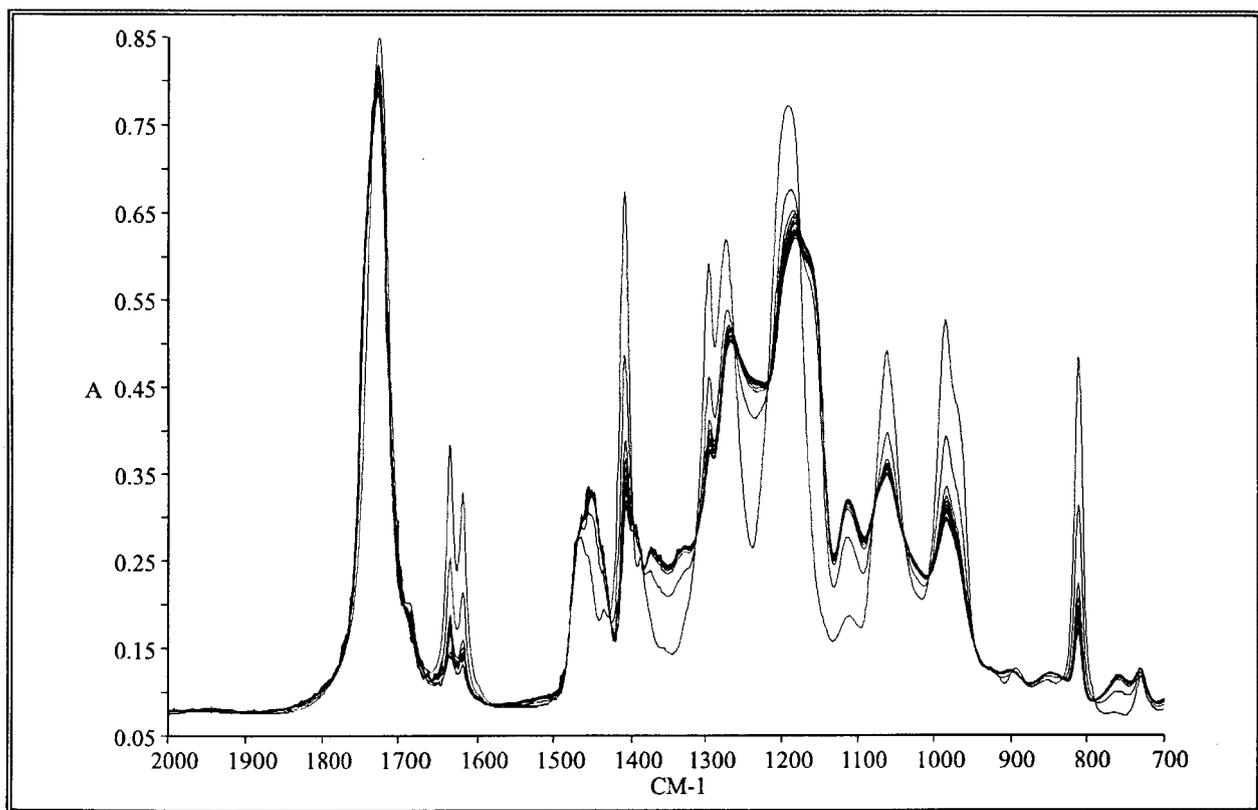


Schéma 21 Appareil de rayonnement UV Minicure.

Un radiomètre permet de mesurer la dose délivrée. Cette dose dépend en fait de la vitesse de défilement du tapis roulant.

La dose minimale que nous puissions avoir est de 46 mJ.cm^{-2} . C'est cette dose que nous utiliserons pour nos expériences.

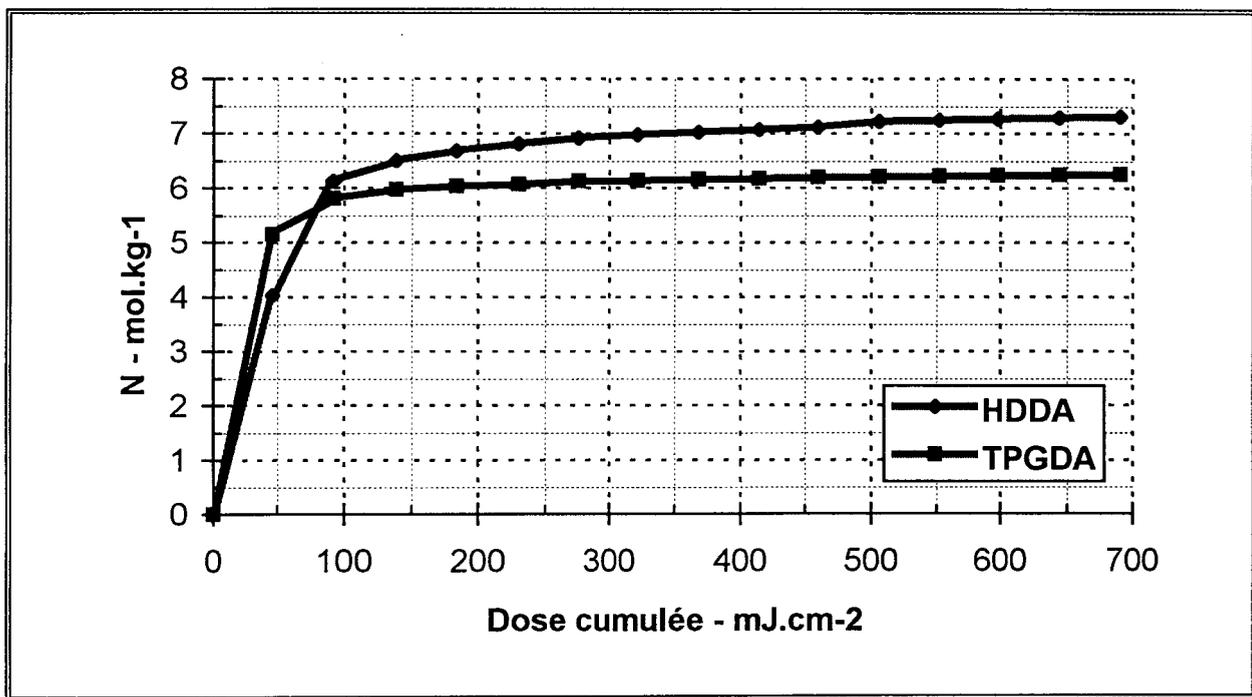
Les spectres obtenus sont assez semblables à ceux obtenus lors des expériences sous EB. Voici par exemple celui obtenu pendant la polymérisation de l'HDDA :



Spectre 19 Evolution des bandes de la zone de 2000 cm^{-1} à 700 cm^{-1} des spectres du monomère HDDA polymérisé sous Minicure.

Nous voyons également apparaître de nombreux points isobestiques. Les lignes de base des différents spectres se superposent parfaitement.

Nous pouvons reconstituer les courbes cinétiques de polymérisation sous rayonnement UV comme nous l'avons fait pour les traitements sous faisceau d'électrons.



Graph 17 Evolution du nombre N de doubles liaisons ayant polymérisées en fonction de la dose reçue pour les monomères HDDA et TPGDA sous rayonnement UV-Minicure.

Contrairement à ce que nous avons observé pour les traitements sous EB, les pentes à l'origine des deux courbes sont assez semblables. Les vitesses de polymérisation initiales sont proches.

Très vite la conversion des monomères se ralentit pour atteindre un palier entre 6 et 7 mol.kg⁻¹, soit 90 à 80 % de conversion respectivement pour le TPGDA et l'HDDA.

Le comportement à forte dose est assez semblable à celui que nous avons observé sous faisceau d'électrons. Compte-tenu de la puissance lumineuse du système Minicure, la résolution à faible dose est insuffisante pour apporter une conclusion définitive. Il semble néanmoins que les deux monomères présentent des vitesses initiales assez peu différentes aux faibles doses.

3.3 Expériences sous rayonnement UV à l'aide de la lampe Hanovia

Le rayonnement UV issu de la lampe au Xénon Hanovia est un rayonnement froid. Sa puissance lumineuse, plus faible que celle du système Minicure, va nous permettre une approche plus fine de la polymérisation à faible dose.

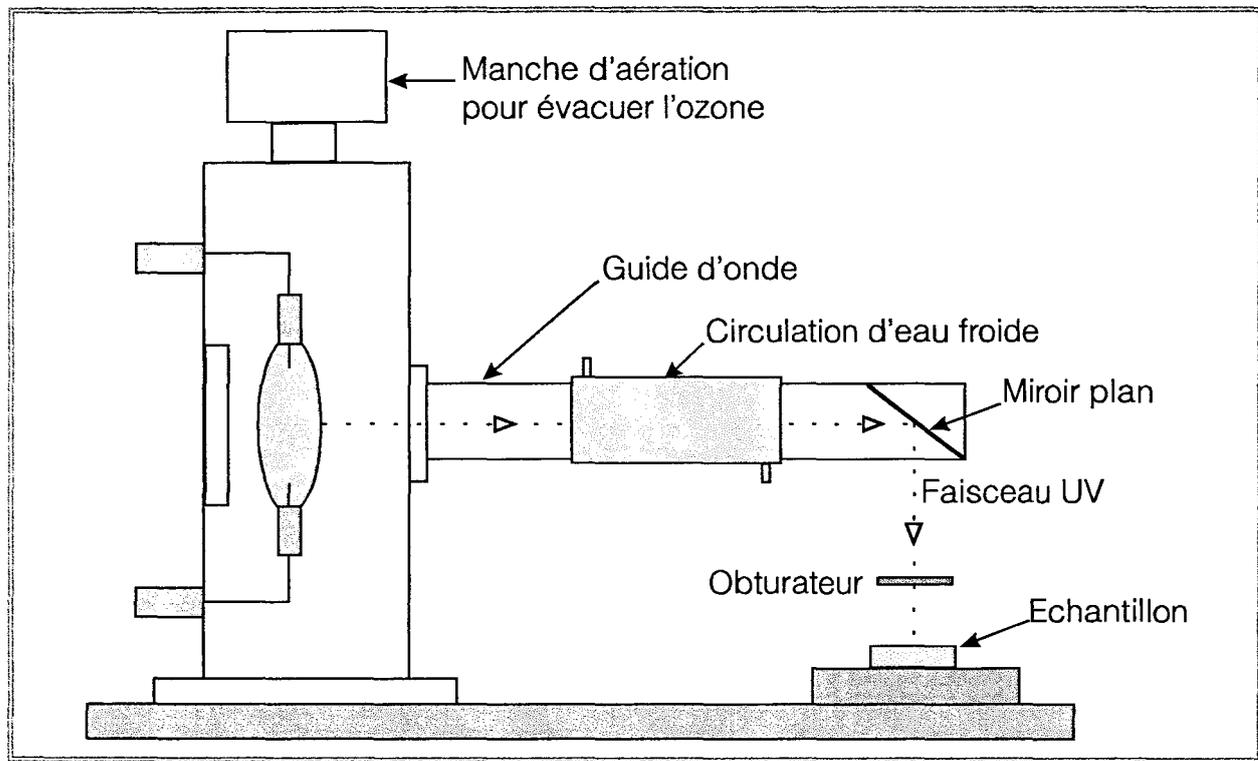


Schéma 22 Montage de la lampe Hanovia L 5 430 000 de 900 watts.

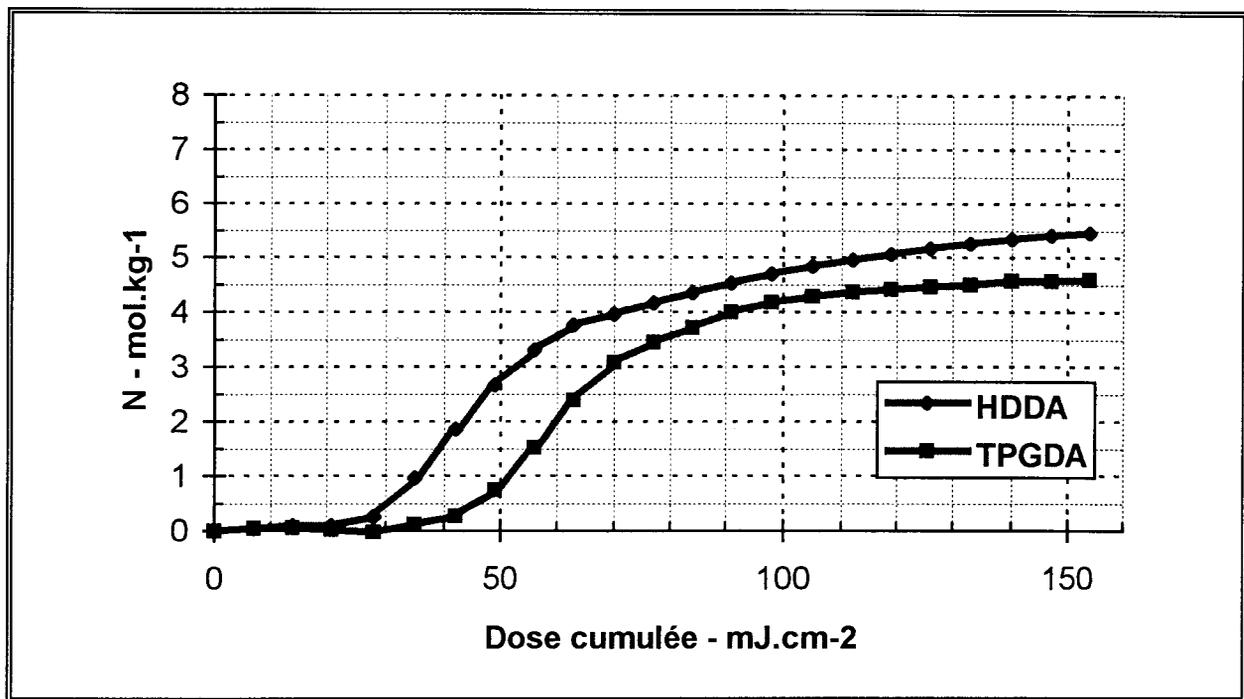
Nous utilisons cette lampe sous 40 Ampères. La puissance délivrée par la lampe a été mesurée à deux longueurs d'onde :

Longueur d'onde	254 nm	365 nm
puissance (mW.cm ⁻²)	14	82

Tableau 16 Puissances de la lampe Hanovia sous 40 A.

Grâce à cette lampe, nous pouvons travailler avec des petits incréments de dose de 7 mJ.cm⁻².

Les spectres obtenus lors de la polymérisation des monomères HDDA et TPGDA sous la lampe Hanovia sont semblables à ceux obtenus lors des traitements sous EB et sous Minicure. Nous suivons l'évolution des mêmes bandes et nous traçons les courbes de la figure suivante :



Graph 18 Evolution du nombre N de doubles liaisons ayant polymérisées en fonction de la dose reçue pour les monomères HDDA et TPGDA sous rayonnement UV-Hanovia.

La première chose que nous remarquons est que sous le rayonnement froid issu de la lampe Hanovia, la polymérisation du monomère HDDA démarre plus tôt que celle du TPGDA. Cette période d'induction plus longue pour le TPGDA pourrait être due à la présence d'un reliquat d'inhibiteurs.

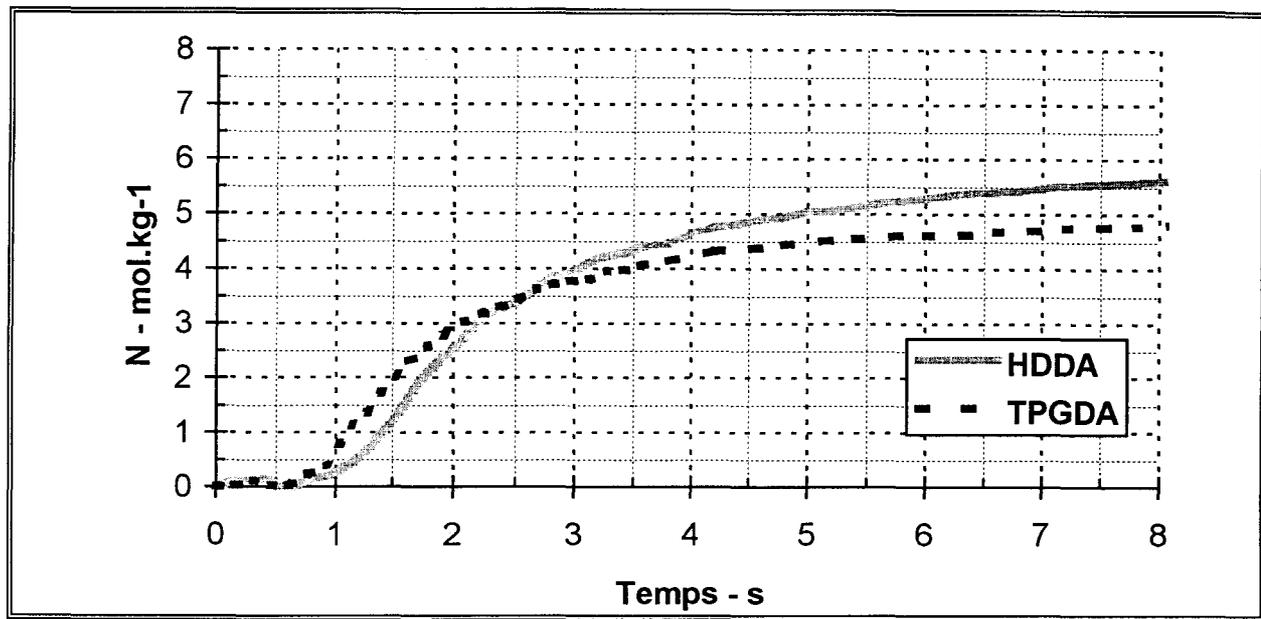
Cependant, comme pour les traitements sous Minicure, les pentes des deux courbes, après la période d'induction, sont parallèles donc la vitesse de polymérisation initiale est la même pour les deux monomères.

Dans la polymérisation amorcée sous la lampe Hanovia, il y a moins de chaleur que sous le Minicure. Le processus de propagation se trouve ralenti devant la cinétique de contraction de la matrice. Les facteurs physiques limitant la propagation interviennent à des conversions plus faibles. L'HDDA atteint une conversion limite inférieure à 6 mol.kg^{-1} . Ceci est plus faible que lors de la polymérisation amorcée sous Minicure où la conversion limite de l'HDDA tend vers 7.5 mol.kg^{-1} .

3.4 Cinétiques établies par spectroscopie Infrarouge en temps réel

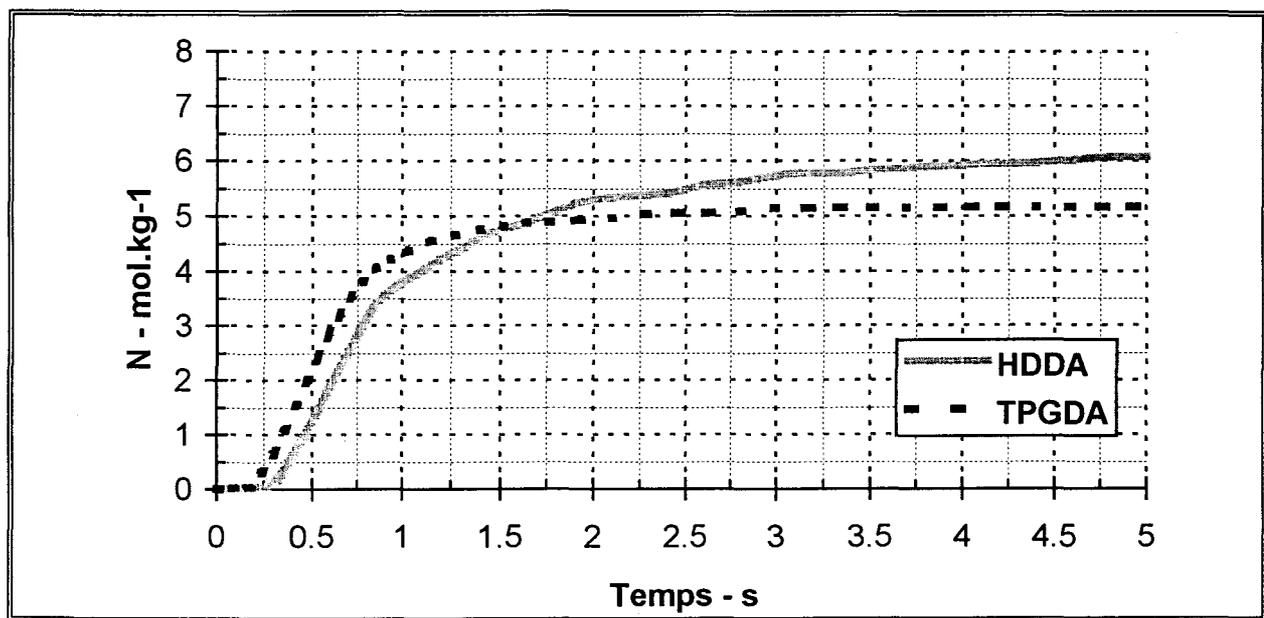
Nous avons envoyé des échantillons de nos formulations à l'équipe de C. Decker pour des analyses par RTIR. Chaque formulation contient 0.5 % d'amorceur Darocur 1173. Les épaisseurs analysées sont de 24 μm . Les expériences sont réalisées sous deux intensités lumineuses différentes.

Nous obtenons directement les courbes suivantes à 20 mW.cm^{-2} :



Graphe 19 Evolution du nombre N de doubles liaisons ayant polymérisées en fonction du temps d'irradiation pour les monomères HDDA et TPGDA par RTIR ($I = 20 \text{ mW.cm}^{-2}$).

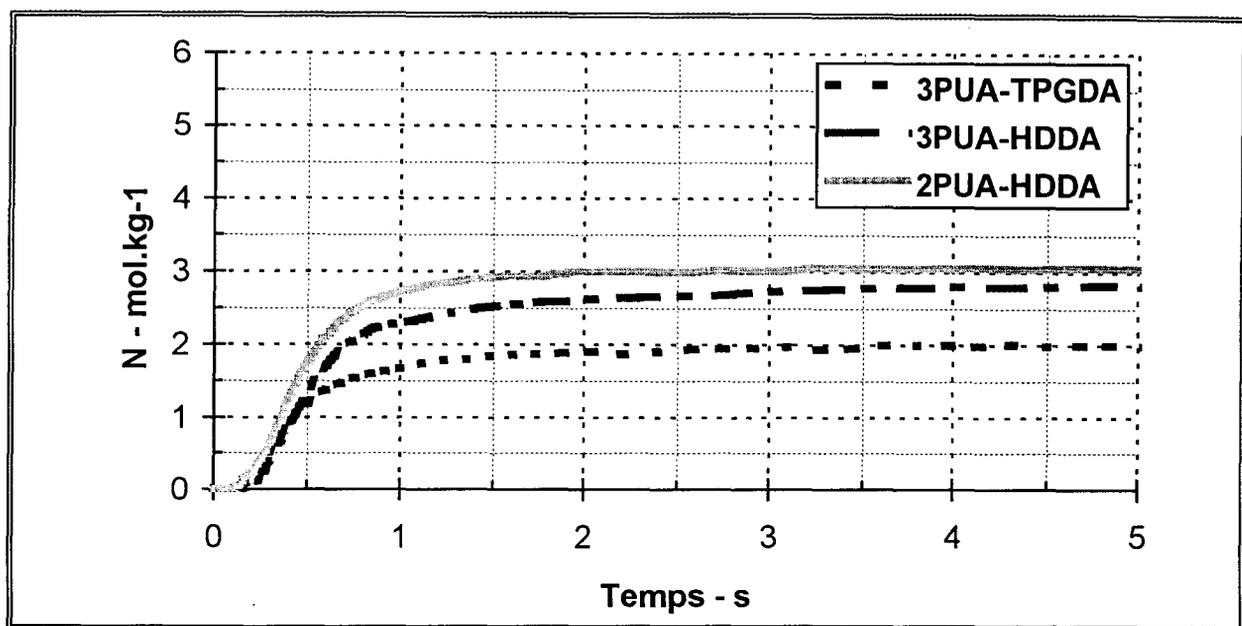
Et pour 100 mW.cm^{-2} , nous obtenons les courbes suivantes :



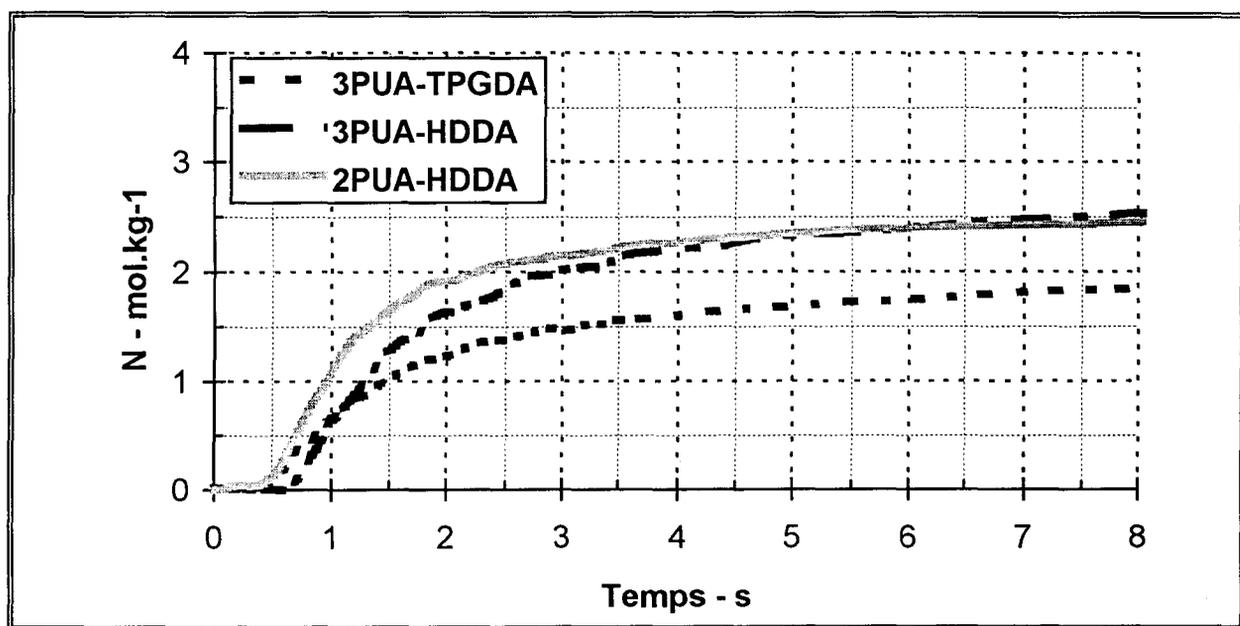
Graphe 20 Evolution du nombre N de doubles liaisons ayant polymérisées en fonction du temps d'irradiation pour les monomères HDDA et TPGDA par RTIR ($I = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$).

En comparant le Graphe 19 et le Graphe 20, nous arrivons aux mêmes conclusions que pour les traitements sous lampe Hanovia et sous Minicure. Les vitesses de polymérisation des deux monomères sont très semblables, seule la période d'induction change.

Regardons maintenant les courbes obtenues pour les mélanges d'oligomères uréthanes acryliques di- et trifonctionnels avec les monomères HDDA et TPGDA :



Graphe 21 Evolution du nombre N de doubles liaisons ayant polymérisées en fonction du temps d'irradiation pour les formulations 2PUA-HDDA, 3PUA-HDDA et 3PUA-TPGDA par RTIR ($I = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$).



Graphe 22 Evolution du nombre N de doubles liaisons ayant polymérisées en fonction du temps d'irradiation pour les formulations 2PUA-HDDA, 3PUA-HDDA et 3PUA-TPGDA par RTIR ($I = 20 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Si nous comparons le Graphe 21 et le Graphe 22, nous voyons que suivant la puissance appliquée, le comportement des systèmes n'est pas le même.

Nous pouvons récapituler nos résultats dans un tableau :

	M ou M_N g.mol ⁻¹	d kg.l ⁻¹	[=] ₀ mol.kg ⁻¹	t ₀ s	Rp/[=] ₀ s ⁻¹	Rp mol.kg ⁻¹ .s ⁻¹	RU %
20 mW.cm ⁻²							après 10 s
TPGDA	300.35	1.050	6.659	0.72	0.39	2.60	27
HDDA	226.27	1.030	8.839	1.00	0.30	2.69	33
3PUA-TPGDA	2000	1.130	2.790	0.44	0.45	1.27	32
2PUA-HDDA	1200	1.180	3.818	0.50	0.59	2.25	28
3PUA-HDDA	2000	1.120	3.702	0.68	0.48	1.78	29
100 mW.cm ⁻²							après 5 s
TPGDA	300.35	1.050	6.659	0.23	1.18	7.83	22
HDDA	226.27	1.030	8.839	0.32	0.74	6.50	31
3PUA-TPGDA	2000	1.130	2.790	0.18	1.35	3.77	28
2PUA-HDDA	1200	1.180	3.818	0.17	1.54	5.87	20
3PUA-HDDA	2000	1.120	3.702	0.23	1.28	4.75	24

Tableau 17 Résultats des expériences en RTIR sur les formulations uréthanes acryliques. Les valeurs de masse molaire M ou M_N et de masse volumique d données, correspondent à celles du constituant principal de la formulation, t₀ est le temps d'induction et RU représente le taux de doubles liaisons résiduelles.

Nous voyons que les vitesses d'amorçage des deux monomères TPGDA et HDDA sont très proches. Il en est de même pour les formulations d'uréthanes acryliques trifonctionnels dilués avec ces monomères.

Les résultats obtenus par RTIR permettent de confirmer l'absence de différence de réactivité notable entre les formulations contenant de l'HDDA ou du TPGDA pour ce qui concerne les faibles conversions.

Nous pouvons également confirmer ou mettre en évidence l'influence de différents paramètres déjà mentionnés :

- L'effet du diluant réactif à conversion élevée : Si on compare les taux de doubles liaisons résiduelles des formulations 3PUA-TPGDA et 3PUA-HDDA, l'écart est très faible.
- L'effet de la nature du prépolymère : Si on compare les taux de doubles liaisons résiduelles des formulations 2PUA-HDDA et 3PUA-HDDA, l'écart est également très faible.

- L'effet de l'intensité lumineuse sur la vitesse initiale globalement conforme au modèle simple : Si on compare les vitesses de propagation obtenues sous 20 mW.cm^{-2} à celles obtenues sous 100 mW.cm^{-2} , on peut trouver une relation de proportionnalité entre les deux séries de valeurs. Quand on passe d'une intensité lumineuse I_1 à une intensité lumineuse $I_2 = 5 \times I_1$, on passe de vitesses R_{p1} à des vitesses $R_{p2} \approx \sqrt{5} \times R_{p1}$.

4 - Discussion des résultats de la polymérisation des monomères TPGDA et HDDA sous EB et sous UV

Le bilan des expériences de polymérisation des monomères HDDA et TPGDA sous faisceau d'électrons et sous rayonnement UV se résume ainsi :

Les vitesses de polymérisation des deux composés sont identiques sous rayonnement UV (courbes de même pentes), mais la polymérisation de l'HDDA présente une plus longue période d'induction.

Sous faisceau d'électrons, le TPGDA polymérise plus rapidement que l'HDDA, mais à incréments de dose répétés, la conversion de l'HDDA se poursuit plus longtemps que celle du TPGDA.

Nous pouvons poser deux hypothèses pour expliquer la différence de réactivité des deux monomères mise en évidence à faible conversion et qui concerne leur aptitude respective à amorcer le processus radicalaire.

- Pour la première, la différence de réactivité au niveau de la phase d'amorçage serait due à un effet purement physique : la présence dans le squelette du TPGDA d'atomes d'oxygène induirait un dépôt d'énergie plus efficace que sur l'HDDA et donc l'ionisation de la molécule est facilitée.

- La seconde serait attribuable à un effet chimique, le squelette du TPGDA présentant trois sites avec des atomes d'hydrogène particulièrement labiles. Ces derniers pourraient favoriser la formation de radicaux libres :

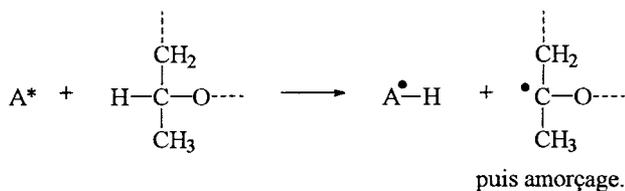


Schéma 23 Représentation de l'arrachement d'un hydrogène labile du squelette du TPGDA.

5 - Conclusions

Dans ce deuxième chapitre regroupant les expériences faites autour des monomères acryliques difonctionnels TPGDA et HDDA, nous avons une fois de plus montré la précision et l'efficacité de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier pour la reconstitution des cinétiques de polymérisation.

Nous avons montré la différence de réactivité des deux monomères HDDA et TPGDA sous bombardement électronique. Nous avons présenté les cinétiques en exposant les variations réelles des concentrations en doubles liaisons acryliques des composés.

Si on parle en avancement relatif, le TPGDA semble plus réactif que l'HDDA.

Si on parle en avancement absolu, la conversion de l'HDDA se poursuit beaucoup plus longtemps que celle du TPGDA. Les vitesses absolues de polymérisation sous UV, avec des vitesses d'amorçage identiques sont sensiblement les mêmes.

Les cinétiques réalisées en temps réel par l'équipe de C. Decker confirment bien ce que nous observons avec les cinétiques reconstituées point par point.

La différence observée dans la polymérisation sous EB à faible dose, provient de la différence de réactivité des deux monomères vis à vis de l'amorçage.

Nous venons d'examiner en détail les polymérisations des deux monomères difonctionnels HDDA et TPGDA. Cela nous amène à prendre en compte la présence des atomes d'oxygène dans le squelette du TPGDA pour expliquer la différence de réactivité des deux monomères. Nous allons, dans le chapitre suivant, étudier l'influence d'ajout de molécules porteuses d'hétéroatomes à un monomère acrylique monofonctionnel : l'acrylate de n-butyle.

CHAPITRE 5.

Polymérisation de l'ABu

Dans cette dernière partie de nos travaux expérimentaux, nous avons voulu étudier les effets de la présence de fonctions chimiques simples ou d'hétéroatomes sur la vitesse de polymérisation d'un monomère acrylique simple.

Nous avons choisi l'Acrylate de n-Butyle (ABu) dont la structure est simple et qui n'est pas trop volatil.

L'analyse cinétique de la polymérisation de l'acrylate de butyle sous bombardement électronique, a été suivie par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

Nous avons également suivi la consommation du monomère par HPLC, et analysé le polymère formé par GPC lors de la préparation de plus grandes quantités de poly-ABu.

Étudions dans un premier temps les cinétiques obtenues par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

1 - Sensibilisation de la polymérisation radicalaire amorcée par les rayonnements ionisants

Pour essayer de mieux comprendre les mécanismes menant à l'amorçage des polymérisations sous rayonnement ionisant des différents systèmes étudiés dans les chapitres précédents, nous avons choisi une molécule modèle monofonctionnelle, l'acrylate de n-butyle (ABu).

Nous voulons développer une méthodologie fiable pour évaluer les effets sensibilisants de fonctionnalités simples et nous allons tenter de donner une interprétation aux différences de réactivité mises en évidence pour les monomères TPGDA et HDDA soumis au faisceau d'électrons.

Définissons d'abord la sensibilisation.

1.1 Principes de sensibilisation des polymérisations amorcées sous rayonnements

La sensibilisation est une augmentation de l'efficacité des processus radio- ou photochimiques à température, pression, dose totale et débit de dose constants. L'augmentation de l'efficacité est dans l'accélération du processus ou dans l'augmentation du rendement radiochimique de polymérisation, G_p .

Le phénomène de sensibilisation peut également s'accompagner d'une augmentation de la masse moléculaire du polymère formé.

L'action du sensibilisateur est soit directe, il fait alors partie de la structure du polymère, soit indirecte. Dans ce dernier cas, le sensibilisateur intervient dans les processus de transfert d'excitation, d'énergie ou de charge. La sensibilisation peut être de nature chimique ou physique. Souvent, dans les systèmes rencontrés, des processus complexes interviennent, à la fois chimiques et physiques [8].

1.1.1 Sensibilisation par effet physique

Une sensibilisation de nature physique se produit quand des facteurs tels que la présence de systèmes polyphasiques, des effets de surface, des

déformations ou des processus électrochimiques interviennent. Elle se produit aussi quand les sensibilisateurs utilisés ne subissent pas de transformation sous l'influence des rayonnements ionisants. Les monomères ne subissent pas que les effets du rayonnement mais aussi une influence de type physique.

Ce genre de sensibilisation se produit dans la polymérisation à l'état solide de mélanges eutectiques, dans la polymérisation hétérogène de systèmes biphasiques, et parfois dans la polymérisation sous un champ électrique.

1.1.2 Sensibilisation par effet chimique

Dans le cas de la sensibilisation chimique, le sensibilisateur participe directement aux transformations radiochimiques du système. C'est le cas des gaz nobles, des oxydes minéraux (semi-conducteurs), et de certains composés organiques liquides qui subissent volontiers la radiolyse avec formation de radicaux libres ou d'agents complexants.

Dans certain cas, le mécanisme d'action du sensibilisateur se résume à un transfert de l'énergie du rayonnement au système réactif. Cela entraîne des transformations chimiques supplémentaires. Dans d'autre cas, l'énergie absorbée par le monomère est transférée à l'additif qui se scinde en radicaux libres pouvant amorcer des chaînes de polymères. Dans tous les cas, les effets chimiques sont dus au mécanisme de polymérisation amorcée sous rayonnement et sont de nature ionique ou mènent à la formation de radicaux libres. Il y a alors augmentation de la vitesse d'amorçage.

L'efficacité de la polymérisation peut également augmenter sous l'influence d'une accumulation d'énergie dans la complexation de l'additif et du monomère. Alors la vitesse de propagation peut croître à cause de la baisse de l'énergie d'activation de la propagation.

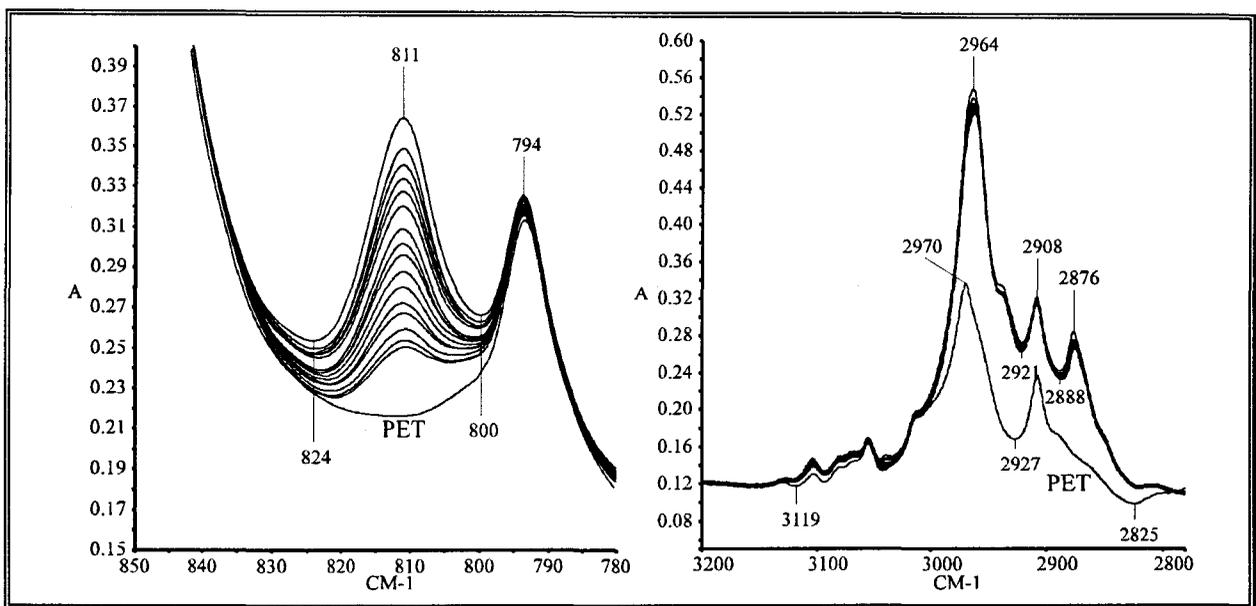
Pour étudier les effets de la sensibilisation sur nos systèmes acryliques, nous choisissons d'étudier par spectroscopie IRTF le comportement d'une molécule modèle, l'acrylate de n-butyle, en présence de molécules portant des hétéroatomes. Nous verrons l'influence de la présence d'atomes lourds, de la présence d'hydrogènes labiles en α d'hétéroatomes, et de la présence de

1.2 Analyse par spectroscopie IRTF de la conversion de l'Acrylate de Butyle

La photodégradation du poly(acrylate de n-butyle) a déjà été étudiée par Infrarouge à Transformée de Fourier. Gupta procédait de même en étalant ses films sur faces de NaCl ou de KBr [105].

1.2.1 Polymérisation de l'ABu seul

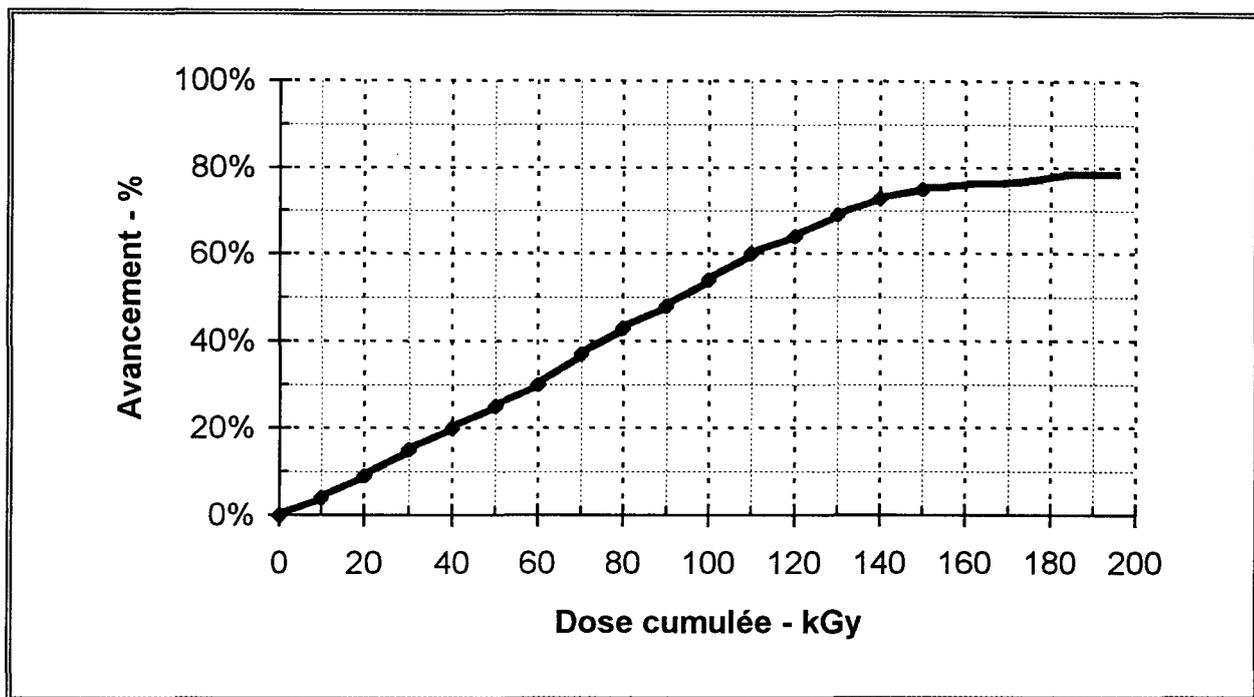
L'ABu est un monomère acrylique volatil. Pour suivre la polymérisation sous faisceau d'électrons de l'ABu par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, nous avons dû recouvrir les faces de NaCl, sur lesquelles l'ABu est déposé, par un film de PET (épaisseur = 13 μm). Cela permet d'éviter l'évaporation de l'ABu. Nous suivons la disparition de la bande à 810 cm^{-1} et la référence est choisie à 2876 cm^{-1} .



Spectre 20 Évolution des bandes à 810 cm^{-1} et 2876 cm^{-1} lors de la polymérisation de l'ABu sous des incréments de 10 kGy ($I = 1 \text{ mA}$).

En observant les bandes du Spectre 20, nous voyons que le PET ne gêne pas le suivi des bandes à 810 et 2876 cm^{-1} . Comme aux chapitres précédents, l'évolution des bandes nous permet de calculer l'avancement de la polymérisation. L'expérience est répétée plusieurs fois pour bien vérifier que les avancements obtenus sont bien reproductibles malgré la légère

évaporation de l'ABu en début de polymérisation. Les points expérimentaux obtenus à chaque essai sont bien superposables. On obtient la courbe d'avancement suivante :



Graph 23 *Suivi de la polymérisation de l'ABu sous bombardement électronique, par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.*

Comme précédemment, l'ABu est passé préalablement sur colonne pour ôter toute trace d'inhibiteur.

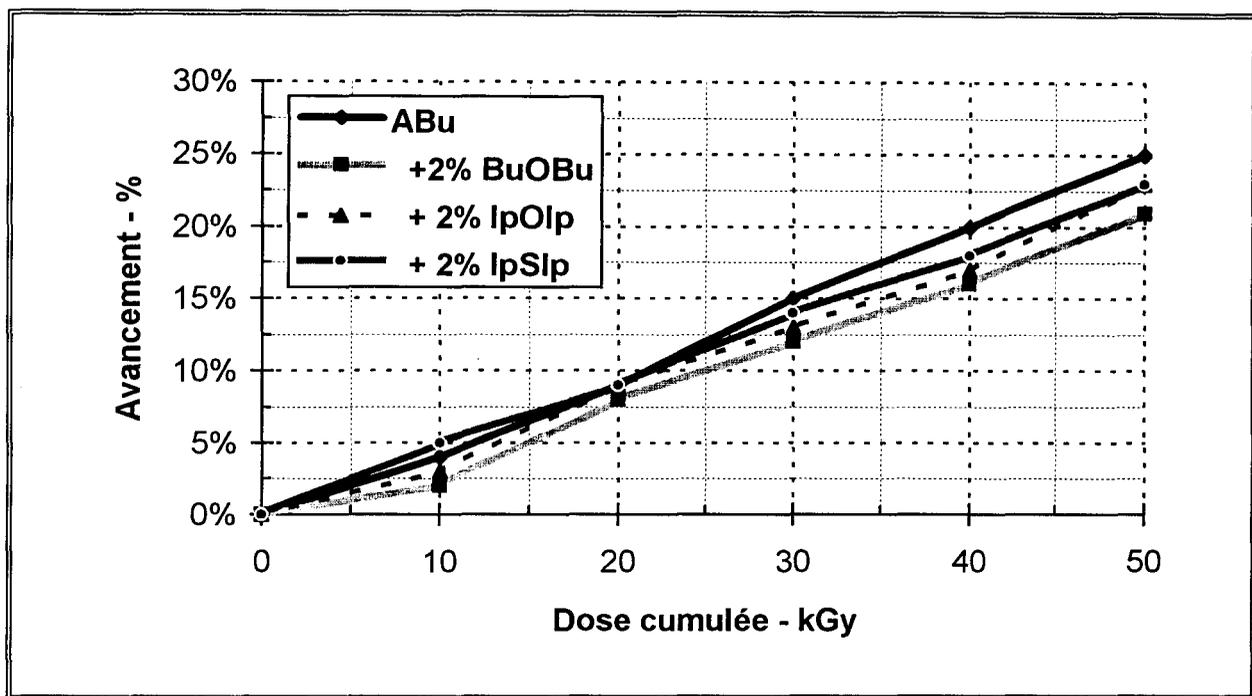
Nous nous sommes assurés de la reproductibilité de la cinétique de polymérisation du monomère ABu pur; nous pouvons maintenant étudier les influences de l'addition de molécules ayant un squelette proche de l'ABu, mais contenant un hétéroatome.

Les formulations déposées (10 μ l) sur une face de NaCl et recouvertes de PET, reçoivent des incréments de dose de 10 kGy ($I = 1$ mA).

Voyons d'abord les effets de l'ajout d'éthers de dibutyle ou de diisopropyle et d'un thioéther, le sulfure de diisopropyle.

1.2.2 Polymérisation de l'ABu avec ajout d'éther linéaire ou ramifié ou de thioéther

Nous avons préparé des formulations d'ABu à 2% d'éther de dibutyle, à 2 % d'éther d'isopropyle et à 2 % de thioéther d'isopropyle.

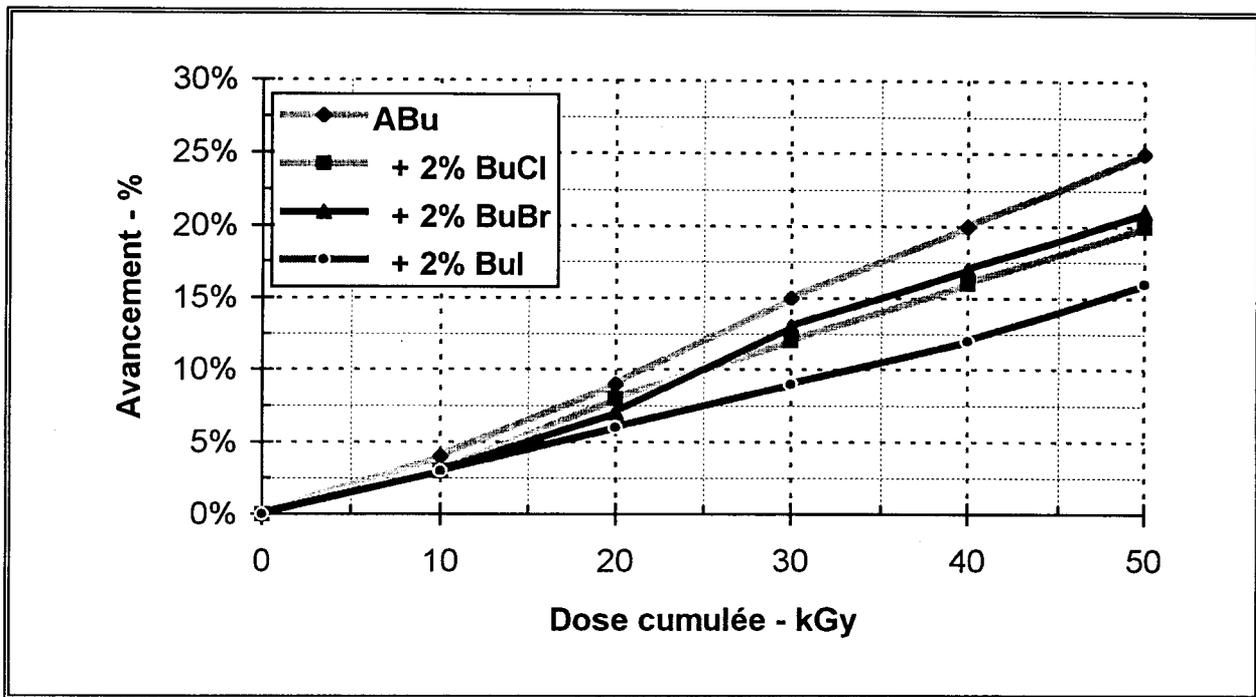


Graph 24 Suivi de la polymérisation de l'ABu contenant 2 % d'éther de dibutyle, d'éther d'isopropyle, ou de sulfure d'isopropyle.

En comparant les avancements des polymérisations de l'ABu pur et de l'ABu avec 2 % de BuOBu, d'IpOIp ou d'IpSIp, nous n'observons pas de différences significatives. Globalement, on peut même dire que l'avancement a tendance à être plus faible qu'avec le monomère pur.

1.2.3 Polymérisation de l'ABu avec des halogénures de butyle

Nous avons préparé des formulations d'ABu à 2% de 1- chlorobutane, à 2 % de 1- bromobutane et à 2 % de 1- iodobutane.



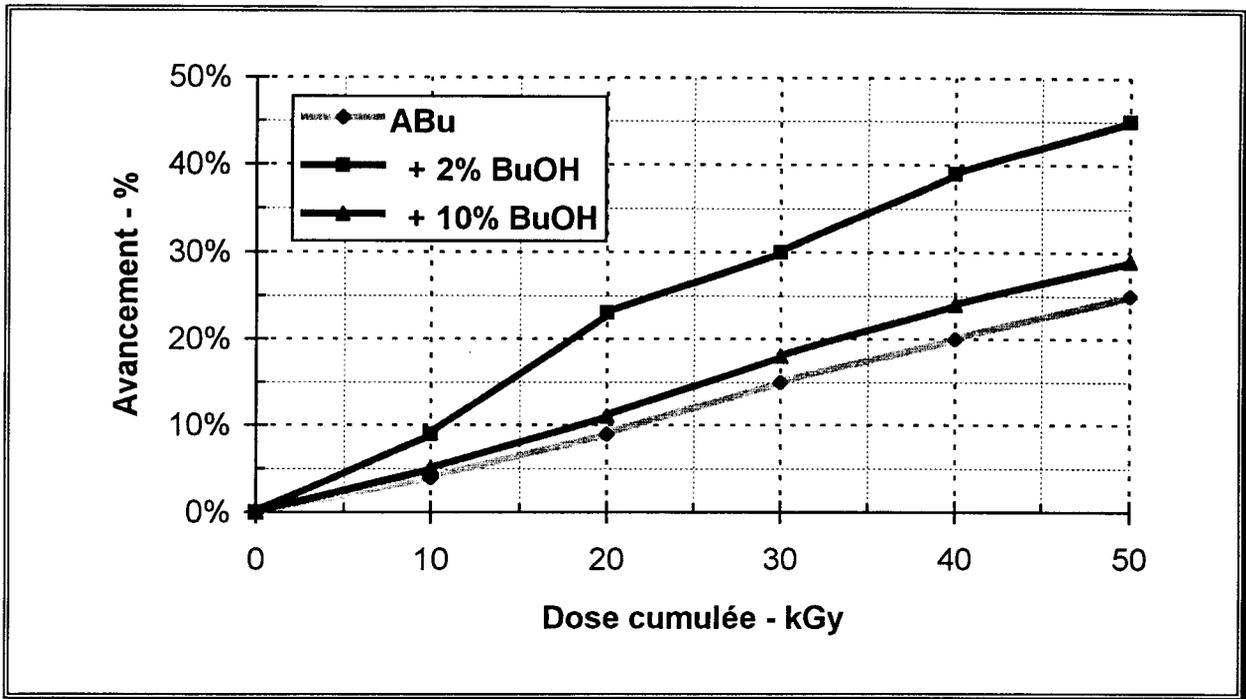
Graph 25 Suivi de la polymérisation de l'ABu contenant 2 % de 1- chlorobutane, de 1- bromobutane et de 1- iodobutane.

En comparant les avancements des polymérisations de l'ABu pur et de l'ABu avec 2 % de chlorobutane, de bromobutane ou d'iodobutane, nous observons une diminution des avancements pour les formulations contenant les additifs halogénés.

À 50 kGy, on passe d'un avancement de 25 % pour l'ABu pur, à un avancement de 15 % pour l'ABu contenant 2% d'iodobutane, ce qui représente une chute de 40 % de l'avancement. L'effet de retardement de la polymérisation est net. On parle ici de retardement de la polymérisation au sens qui est donné lorsqu'on compare les effets d'inhibiteurs et de retardateurs [211, 212]. Par contre, les ajouts de chlorobutane et de bromobutane paraissent avoir des effets équivalents avec une tendance au retardement moins marquée que celle du dérivé iodé, sur la polymérisation de l'ABu.

1.2.4 Polymérisation de l'ABu avec ajout de butanol

Nous préparons des formulations d'ABu à 2% et à 10 % de 1- butanol.



Graph 26 Suivi de la polymérisation de l'ABu contenant 2 % et 10 % de 1-butanol.

En comparant les avancements des polymérisations de l'ABu pur et de l'ABu avec 10 % de butanol, nous n'observons pas de différences significatives. Cependant, si on compare les avancements des polymérisations de l'ABu pur et de l'ABu avec 2 % de butanol, on observe une forte augmentation de l'avancement pour la solution à 2 % de butanol.

À 50 kGy, on passe d'un avancement de 25 % pour l'ABu pur, à un avancement de 45 % pour l'ABu contenant 2% de butanol, ce qui représente une augmentation de 80 % de l'avancement. La polymérisation est donc fortement sensibilisée dans ces conditions.

1.3 Discussions des résultats obtenus

L'ensemble des résultats présentés montre que l'ajout d'éthers linéaires ou ramifiés, de thioéthers ou d'halogénures de butyle n'a pas d'effet sensibilisant sur la cinétique d'amorçage de l'acrylate de n-butyle.

L'apport d'hydrogène labiles sous forme de radicaux H^\bullet ne semble pas déterminant.

La présence d'hétéroatomes, tels que S ou O, est sans effet observable.

Les dérivés halogénés ont un effet plutôt retardateur, ce qui est particulièrement net avec le dérivé iodé.

Seul l'ajout de butanol, dans de faibles proportions, a un effet significatif. La présence d'alcool en faible quantité sensibilise la polymérisation. Par contre, si l'alcool est ajouté en trop forte quantité, la sensibilisation est sans doute perturbée par d'autres effets, par exemple sur la polarité du milieu, ou en donnant la possibilité d'associations nombreuses par liaison hydrogène.

Dans la littérature [8], les vitesses de polymérisation sous rayonnement ionisant du méthacrylate de N, N- diméthylaminoéthyle et du méthacrylate de N, N- diéthylaminoéthyle ont été étudiées. Celles-ci augmentent d'un facteur 1.6 dans un solvant donneur de protons : l'éthanol. L'alcool présenterait un effet sensibilisateur par formation d'un complexe avec le monomère :

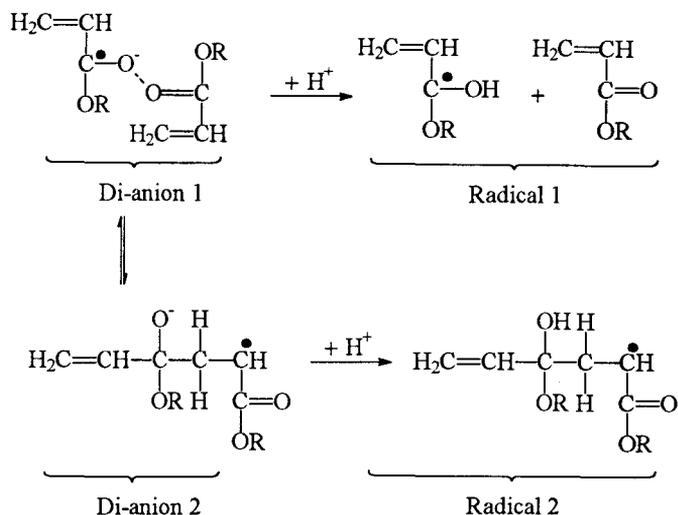


L'interprétation est toutefois très peu argumentée. De plus la situation est assez différente, la comparaison étant faite entre monomère pur et monomère dissous dans l'éthanol.

L'énergie de propagation de la chaîne diminuerait à cause de la complexation, ce qui augmenterait la constante de vitesse de propagation et diminuerait la constante de vitesse de terminaison. L'effet de sensibilisation serait à la fois chimique et physique.

Il nous paraît plus instructif de nous intéresser au mécanisme proposé par Mehnert et Knolle [110]. Ils ont fait l'étude par radiolyse pulsée de l'amorçage avec le monomère TPGDA.

Ce mécanisme est basé sur la présence de liaisons physiques dans la formation de structure "dimère-monoanion", en équilibre avec des espèces covalentes qui évoluent irréversiblement par addition d'un proton :



Selon ce modèle, l'apport dans le milieu de substances protiques, sans perturbation des autres caractéristiques du milieu, doit avoir un effet sensibilisant. C'est bien ce que l'on observe avec le butanol.

Cette structure "dimère-monoanion" a également été étudiée par radiolyse pulsée par l'équipe de Takacs dans le cas du monomère HDDA [213] et par l'équipe de Schmidt [214].

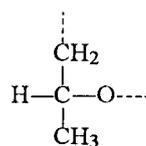
On pourrait alors s'interroger sur la présence d'impuretés protiques telles que eau ou alcool dans le TPGDA commercial, "pur" ou formulé, et en comparer les teneurs avec le monomère HDDA.

La capture d'énergie par les atomes lourds à potentiel d'ionisation plus bas que celui du carbone n'a pas d'influence sur le processus d'amorçage. La sensibilisation chimique secondaire semble être à l'origine des phénomènes observés.

Les dérivés halogénés que nous avons utilisés sont des sources de radicaux mais de nombreux auteurs [215, 218] ont vérifié qu'ils étaient surtout sources de cations. Dans notre étude avec l'ABu, ces cations viendraient donc inhiber les réactions des structures "dimère-monoanion" de l'acrylate.

La sensibilisation par des espèces protiques paraît raisonnable, cependant, et bien que nos expériences menées avec les éthers et thioéthers isopropyliques n'aient pas conduit à une sensibilisation intermoléculaire

efficace, on ne peut définitivement exclure un mécanisme de transfert intramoléculaire d'H• à partir du groupement propylène glycol :



Ainsi, pour conclure cette série d'expériences pour interpréter la différence de réactivité entre les monomères HDDA et TPGDA, nous avons souligné l'importance de la sensibilisation chimique par les protons qui peuvent interagir avec le radical anion issu des monomères acryliques.

Des études de spectroscopie résolue dans le temps avec évaluation des constantes de vitesse d'inhibition des intermédiaires par différents agents apporterait sans doute les éléments qui nous manquent pour identifier l'agent responsable de la sensibilisation.

2 - Obtention d'échantillons d'ABu polymérisé

Nous avons jusqu'à présent suivi les cinétiques de polymérisation de formulations étalées en films très minces ($\approx 10 \mu\text{m}$). Ces cinétiques sont commodément obtenues par spectroscopie infrarouge. Nous voulons maintenant préparer des échantillons plus importants de polymères (poly-ABu) dans le but de faire d'autres analyses (de la GPC par exemple). Nous ne pouvons pas suivre directement par infrarouge la préparation de telles quantités de matière. Il est néanmoins désirable de pouvoir corréler les propriétés d'échantillons obtenus par des méthodes semi-préparatives aux données fondamentales relatives à la conversion et à son évolution cinétique.

2.1 Préparation des échantillons

Pour obtenir des quantités suffisantes d'échantillons à analyser, nous avons mis au point une méthode semi-préparative.

Des coupelles de Duralumin (alliage d'aluminium) pouvant contenir environ 60 μl de monomère ABu ont été conçues à cet effet. Une cavité circulaire de 4 cm de diamètre est creusée dans ces coupelles sur une épaisseur de 50 μm :

$$V = A \times h = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \times h = \frac{\pi \cdot (4 \cdot 10^{-2})^2}{4} \times 50 \cdot 10^{-6} = 62,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \quad (51)$$

V est le volume maximum que nous pouvons déposer dans la cavité creusée dans les coupelles, soit 62,8 μl .

Comme l'ABu est volatil, nous fermons le plus hermétiquement possible ces coupelles au moyen de disques de PET (épaisseur = 23 μm) maintenus plaqués à l'aide d'un anneau et de petites pinces métalliques. Le monomère est ainsi bien isolé.

Le système est étudié de façon à ce que les pertes en masse soient négligeables.

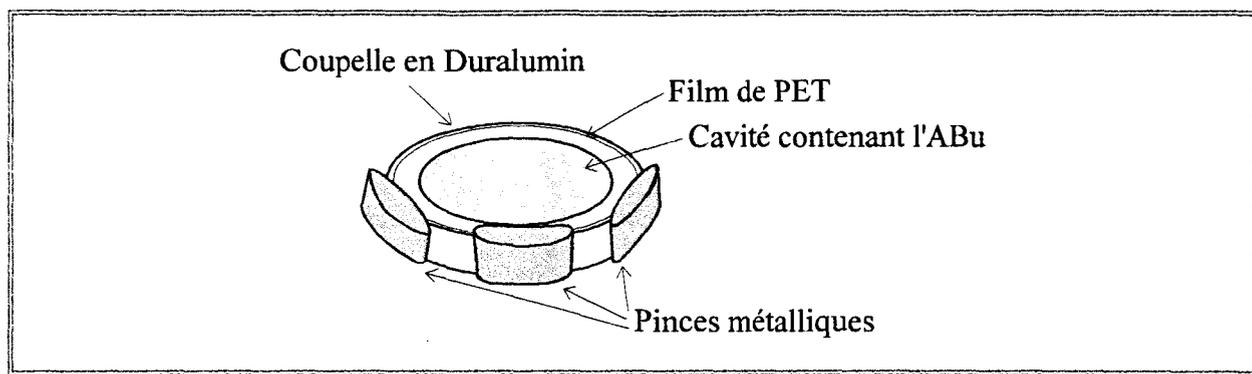


Schéma 24 Coupelle en Duralumin pour la polymérisation du monomère ABu.

Les coupelles remplies d'ABu sont pesées puis envoyées sous le faisceau d'électrons où elles reçoivent une dose unique. En sortie du générateur d'électrons, le contenu de la coupelle peut être analysé.

Si nous voulons suivre l'avancement de la polymérisation, le contenu est récupéré dans du méthanol puis injecté en HPLC. Si nous voulons étudier la distribution en masse moléculaire moyenne, le monomère résiduel est évaporé et le polymère est récupéré dans du THF puis injecté en GPC.

Dans un premier temps, nous allons étudier le suivi cinétique des préparations de poly-ABu par chromatographie liquide haute performance.

2.2 Suivi cinétique de la polymérisation de l'Acrylate de Butyle par HPLC

La Chromatographie liquide haute performance est utilisée comme méthode d'analyse pour déterminer les vitesses de polymérisation.

Pour cela, les échantillons traités sous rayonnement sont mis en solution dans un solvant approprié, la fraction n'ayant pas réagi se solubilise. L'extrait obtenu est injecté après filtration et on peut donc suivre la disparition du monomère.

Pour obtenir une bonne reproductibilité des analyses, il est nécessaire de préparer soigneusement le mode opératoire.

2.2.1 Mise en place du protocole d'analyse

Dans un premier temps, nous devons préparer l'utilisation de l'outil HPLC pour obtenir des résultats fiables et reproductibles.

Ensuite nous mettrons en place le protocole de préparation et récupération des échantillons de poly-acrylate de butyle.

2.2.1.1 Préparation de l'analyse par HPLC

Nous utilisons une colonne phase inverse Versapack en C18, de porosité 10 µm.

La première chose à faire pour préparer des manipulations par HPLC est de choisir les bons solvants. Nous avons choisi le méthanol pour extraire l'Acrylate de Butyle (ABu) résiduel du poly-ABu éventuellement formé. En effet l'acrylate de butyle se solubilise parfaitement dans le méthanol à température ambiante et le poly-ABu précipite dans le méthanol refroidi à 0°C, ce qui permet de le séparer aisément de la fraction que nous voulons injecter.

Nous choisissons un étalon interne pour corriger éventuellement des écarts d'imprécisions dues à l'injection ou à divers paramètres pouvant jouer sur la stabilité de la colonne (température ambiante, température du mélange éluant). L'étalon sera le propane 1,2- époxy-3- phénoxy (EPP).

Nous devons ensuite choisir les proportions du mélange éluant qui entraînera l'échantillon dans la colonne chromatographique. Les éluants utilisés le plus couramment en chimie organique sont des mélanges méthanol/eau additionnés éventuellement d'un composé aidant à la séparation de composés ayant des temps de rétention très proches. Plus le mélange éluant est riche en eau (plus polaire), plus les temps de rétention de l'ABu augmentent.

Nous avons opté pour un mélange éluant composé à 75 % de méthanol et 25 % d'eau, à un débit de 1 ml/min, afin d'obtenir des pics bien fins dans des temps raisonnables :

- le pic du monomère ABu sort au bout de 5 minutes 30 secondes,
- le pic de l'étalon choisi sort juste avant, à 3 minutes 50 secondes.

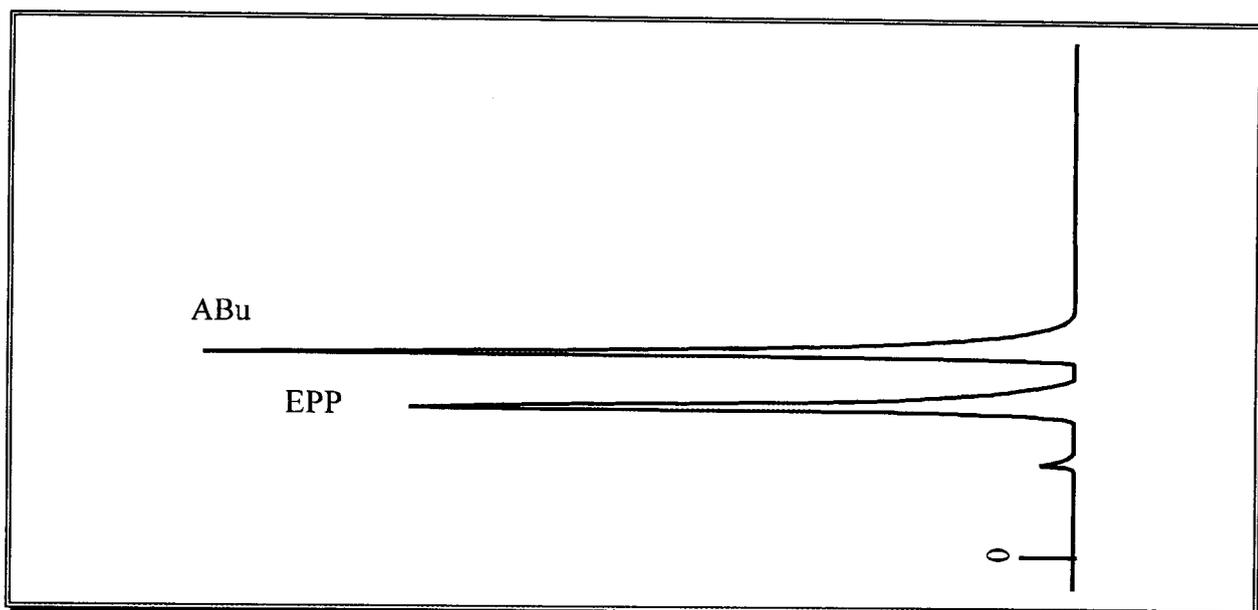
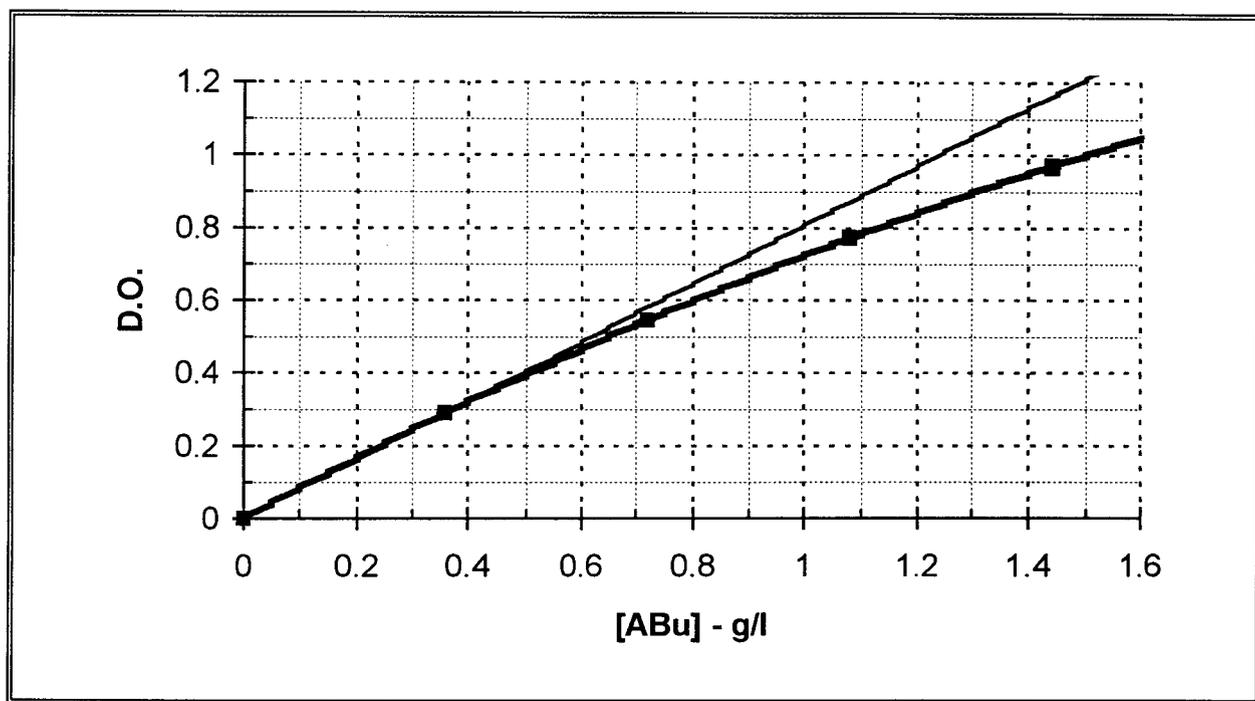


Figure 19 Chromatogramme HPLC du monomère acrylate de butyle et de l'étalon EPP.

Nous pouvons maintenant étalonner notre colonne avec des solutions de monomère ABu en concentration connue dans le méthanol. L'appareil d'HPLC étant couplé avec un détecteur UV (à 254 nm), nous obtenons un étalonnage de la DO en fonction de la concentration d'ABu :



Graphe 27 Courbe d'étalonnage HPLC de l'Acrylate de Butyle.

Cet étalonnage nous permet de remarquer que la détection arrive rapidement à saturation puisque quand la concentration d'ABu est de plus de 0,65 g/l, la linéarité de la loi de Beer n'est plus respectée.

Pour exploiter nos chromatogrammes, nous utiliserons l'équation empirique de la courbe étalon tracée, soit :

$$(DO) = 2.44 \times (1 - e^{-0.35 \times [ABu]}) \quad (52)$$

Maintenant que les conditions d'analyse sont établies, voyons comment on récupère la fraction injectable des échantillons.

2.2.1.2 Récupération des échantillons pour l'injection

Nous avons vu au §2.1, comment obtenir les échantillons de poly-ABu. Nous pouvons suivre l'avancement de la polymérisation par HPLC. Cela nous permettra de comparer cette méthode semi-préparative aux suivis cinétiques effectués par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.

Par HPLC, nous allons donc suivre la consommation du monomère ABu.

Pour solubiliser l'ABu, nous préparons du méthanol contenant l'étalon que nous avons choisi (propane 1,2- époxy-3- phénoxy). Nous ajoutons 200 µl de notre étalon pour 1 litre de méthanol, soit une concentration d'EPP de 0.222 g.l⁻¹.

Pour extraire l'ABu résiduel, nous plaçons les coupelles décrites précédemment dans des petits cristallisoirs contenant 20 ml de méthanol étalonné. Après agitation manuelle, chaque solution d'ABu dans le méthanol est récupérée dans une fiole jaugée de 50 ml.

Nous rajoutons 20 ml de méthanol étalonné dans les cristallisoirs et après agitation, nous ajoutons ces 20 ml dans la fiole jaugée correspondante.

Nous rajoutons à peu près 10 ml de méthanol étalonné dans les cristallisoirs et avec ces derniers ml, nous complétons les fioles jaugées à niveau.

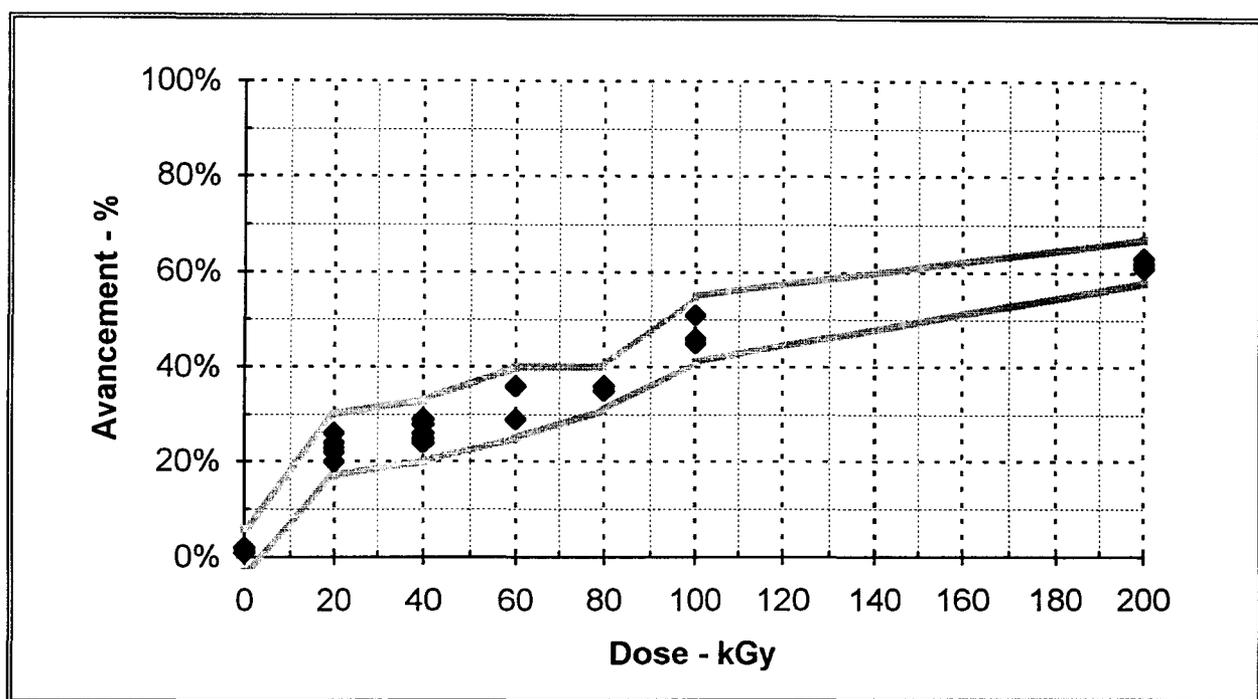
La solution obtenue est refroidie dans de l'azote liquide quelques secondes puis centrifugée pendant 15 minutes à 3000 tour/minute. Cela nous permet d'ôter tout le polymère ou les oligomères passés en solution, qui pourraient obstruer la colonne HPLC. Le liquide surnageant est filtré puis injecté.

2.2.2 Conversion de l'ABu sous bombardement électronique

La récupération de l'ABu résiduel étant sujette à des pertes non maîtrisables, nous répétons plusieurs fois chaque point expérimental de la courbe d'avancement obtenue.

Pour chaque dose utilisée, quatre coupelles, donc quatre échantillons, sont récupérés et chaque échantillon est injecté au moins trois fois en HPLC.

La superposition des points obtenus pour un échantillon donné est parfaite ce qui montre la bonne maîtrise de l'analyse par HPLC. Pour tous les échantillons traités, nous obtenons la courbe d'avancement suivante :



Graphe 28 Avancement de la conversion de l'Acrylate de Butyle sous bombardement électronique.

Si nous rapprochons l'avancement obtenu par HPLC et l'avancement obtenu par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier, nous observons une bonne corrélation des points entre les doses de 40 et 100 kGy appliquées.

A 20 kGy, l'avancement obtenu pour les échantillons préparés en coupelle est plus fort. Au-delà de 100 kGy, l'avancement obtenu en film mince déposé sur face de NaCl est plus fort.

Nous avons vu la manière dont on peut suivre l'avancement de la polymérisation pour les échantillons préparés en coupelle, voyons maintenant

un exemple d'analyse de ces échantillons pour la détermination des masses moléculaires moyennes par GPC.

2.3 La chromatographie de perméation de gel

Nous allons montrer à l'aide de cette seconde méthode d'analyse l'intérêt qu'il y a à connaître de façon précise l'avancement de la polymérisation.

Pour analyser le poly-ABu formé sous irradiation par bombardement électronique nous devons d'abord extraire le monomère résiduel. Pour cela les coupelles contenant les échantillons sont placées en sortie du générateur d'électrons dans un dessiccateur que l'on place sous un vide poussé au moyen d'une pompe à palette, pendant 1 heure.

Le poly-ABu, complètement débarrassé de monomère, est mis en solution dans 200 μ l de THF et est injecté.

Nous n'interprétons pas les chromatogrammes à l'état brut. D'abord nous normalisons ces chromatogrammes en fonction de l'aire totale intégrée. Puis nous appliquons aux tracés obtenus un coefficient correspondant au taux de polymère formé à la dose appliqué. Ce taux est calculé par rapport à la conversion du monomère obtenue par HPLC.

Nous obtenons les tracés suivants qui représentent bien quantitativement et qualitativement l'évolution de la fraction de polymère présente dans le milieu en cours de polymérisation. La détection réfractométrique différentielle est en effet une détection en poids (hi proportionnel à NiMi) valable sur l'ensemble de la gamme de temps de rétention observée.

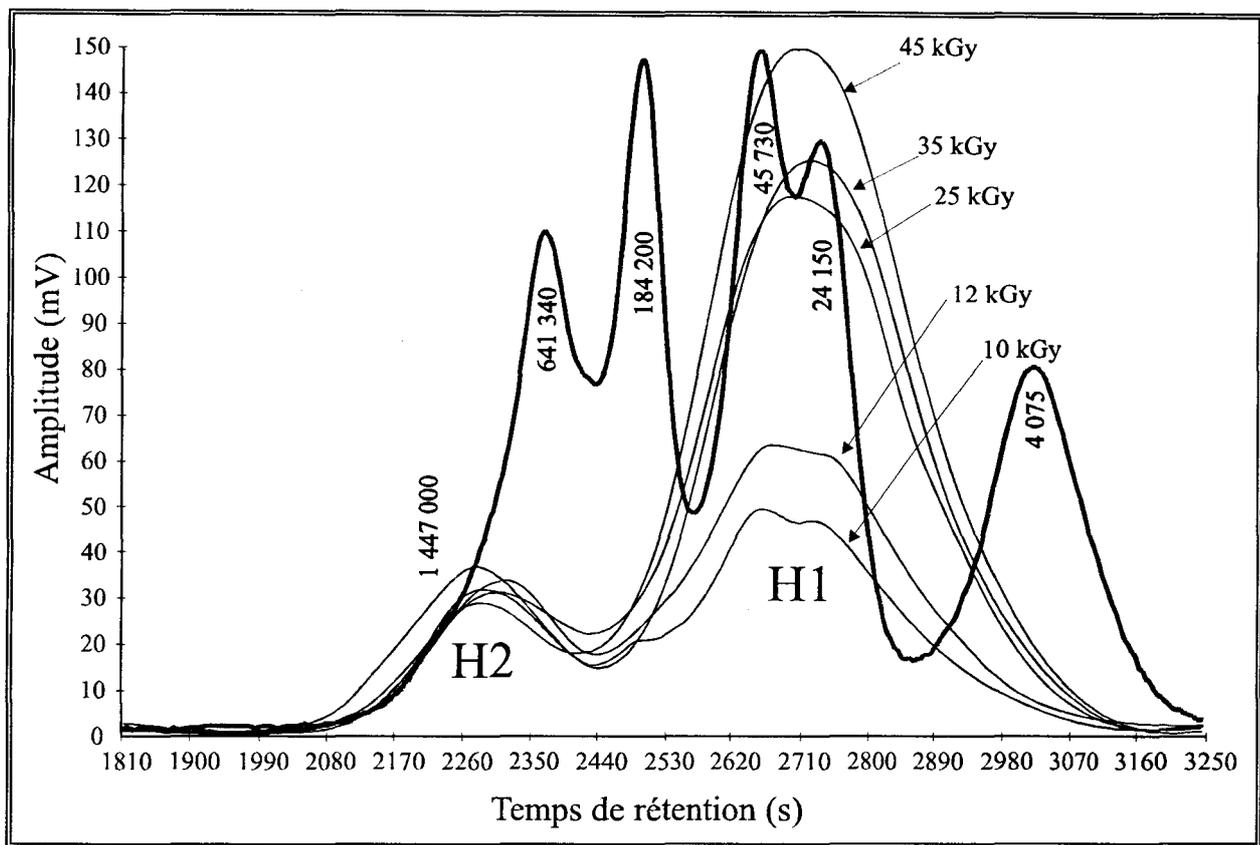
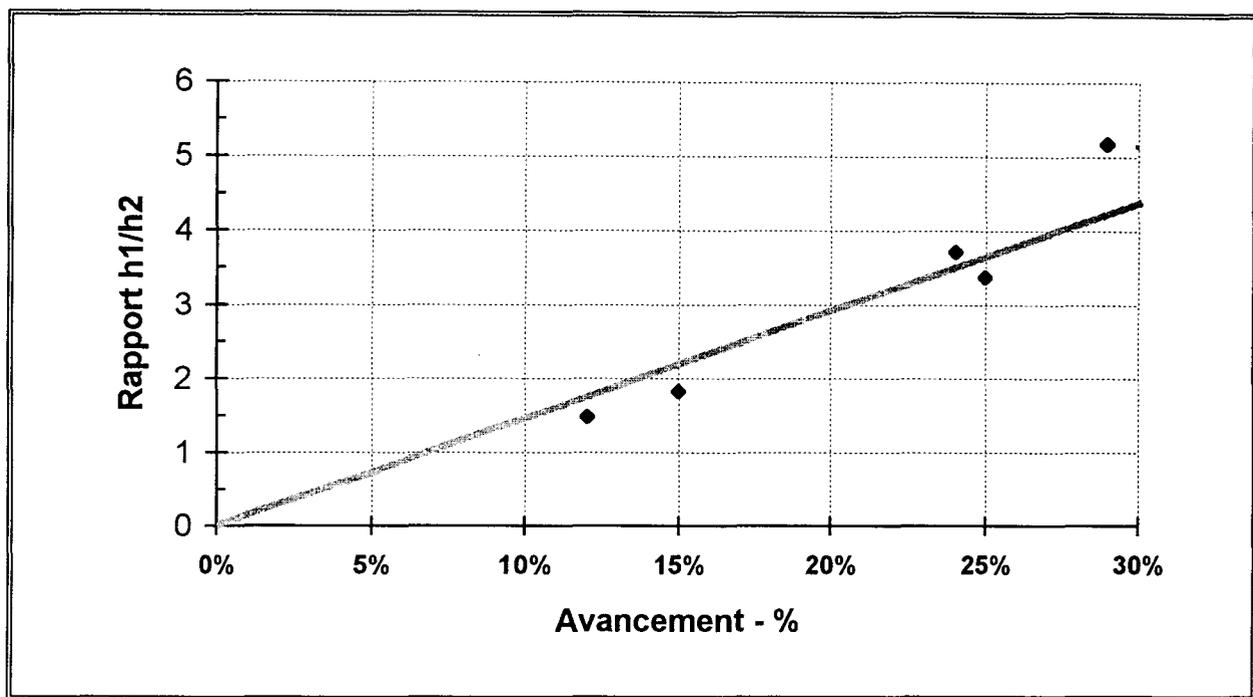


Figure 20 Chromatogramme GPC du poly-ABu obtenu sous des doses de 45, 35, 25, 12 et 10 kGy ($I = 1.8$ mA), le chromatogramme des étalons est ajouté.

Nous voyons ici qu'il est particulièrement utile de connaître la conversion exacte aux doses appliquées pour mettre en évidence certains comportements. Nous voyons qu'aux fortes masses, un pic assez large possède la même intensité quelle que soit la dose appliquée. Si nous traçons le rapport entre la hauteur du pic de forte intensité (H1) et la hauteur du pic de plus faible intensité (H2) en fonction de l'avancement de la polymérisation, nous obtenons le graphe suivant :



Graph 29 Variations du rapport $h1/h2$ en fonction du taux de formation du poly-ABu.

Ce qui montre la linéarité entre l'intensité du pic H1 et la conversion.

Ce pic large (H2) n'est attribué ni à un pré-gel, ni à du poly-ABu ramifié.

Une hypothèse raisonnable reposerait sur un effet de post-polymérisation. En effet, l'intensité utilisée étant constante pour chaque dose, et la concentration en monomère restant proche de la concentration initiale pour l'ensemble des essais présentés, la concentration en radicaux libre est la même pour tous les échantillons en sortie du faisceau d'électrons. Ces radicaux libres formeraient donc des chaînes de même longueur et en quantités équivalentes et ce indépendamment de la dose appliquée et de la conversion en poly-ABu obtenue.

D'autres expériences seraient nécessaires pour interpréter de façon certaine le phénomène. Mais on a montré ici l'intérêt du couplage des deux techniques. Les travaux de la littérature menés dans ce domaine avec emploi de la GPC utilisent rarement la dose comme variable, et restent particulièrement qualitatifs [219, 220]. De nouveaux développements de la méthode mise au point pourraient être attendus.

3 - Conclusions

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier a permis d'étudier les comportements de systèmes chimiques simples composés d'un monomère monofonctionnel et d'additifs porteurs d'hétéroatomes.

Les cinétiques obtenues ont mis en évidence la présence de phénomènes complexes influant sur l'amorçage des polymérisations sous faisceau d'électrons.

La chromatographie liquide haute performance a été utilisée pour l'étude des conversions d'échantillons plus importants. La méthode développée s'est révélée fiable. Les échantillons ainsi obtenus ont servi à des analyses par GPC.

Conclusion générale

Les études présentées dans ce mémoire ont pour but de suivre les phénomènes complexes intervenant dans la polymérisation de monomères acryliques soumis à un faisceau d'électrons.

Nous pouvons décomposer notre démarche en deux volets :

- la mise au point de méthodes d'analyse,
- l'étude comparative du comportement de différents systèmes.

D'abord, nous avons étudié les comportements de formulations complexes soumises aux faisceaux d'électrons.

Des profils de polymérisation en profondeur ont été établis au moyen d'une technique infrarouge dérivée de la réflexion diffuse : le grattage. Ces profils ont montré qu'il n'existe pas de gradient de conversion dans l'épaisseur de nos films, aux doses utilisées.

Nous avons mis au point une méthode de reconstitution point par point des cinétiques de polymérisation sous EB. Grâce à cette technique, nous avons pu étudier les effets de quelques paramètres :

- La fonctionnalité du prépolymère : les oligomères uréthanes acryliques di- et trifonctionnels étudiés présentent des conversions identiques à forte dose.
- La nature du diluant réactif : le monomère TPGDA s'est avéré être plus réactif que le monomère HDDA.
- Le débit de dose : nous avons mis en évidence la présence de différents régimes selon le type de terminaison, bimoléculaire ou monomoléculaire.

Nous nous sommes ensuite interrogés sur la différence de réactivité entre TPGDA et HDDA. Les polymérisations sous faisceau d'électrons, sous rayonnement UV et par RTIR des deux monomères ont été confrontées.

L'étude par RTIR a permis de valider les cinétiques que nous

reconstituons point par point.

Pour aller plus loin dans l'interprétation des phénomènes pouvant amener une plus forte réactivité du TPGDA, nous avons étudié le comportement d'une molécule modèle, l'acrylate de n-butyle face à l'ajout de composés sensibilisants.

Nous avons finalement réalisé à l'échelle semi-préparative la polymérisation du monomère ABu sous faisceaux d'électrons.

Nous avons comparé les conversions de ces échantillons obtenues par HPLC à celle obtenue pour un film mince par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier. Nous avons vérifié que les conversions étaient bien identiques.

Les échantillons de poly-ABu obtenus par cette méthode sont utilisés pour des analyses de chromatographie à perméation de gel. L'analyse succincte présentée montre l'intérêt que l'on a à avoir les conversions exactes des polymères injectés en GPC si on veut mettre en évidence des effets liés à la polymérisation.

Nous pouvons donc conclure que les méthodes analytiques spectroscopiques et chromatographiques sont bien au point et parfaitement adaptées aux analyses de systèmes acryliques polymérisés sous faisceau d'électrons.

Nous avons pu mettre en évidence différents comportements et les interpréter.

Nous avons proposé des voies qui permettraient de résoudre les points que nous avons laissé en suspens.

Il nous reste à parler de nouvelles perspectives et développements qui s'imposent après le bilan de ces résultats.

Nous pouvons coupler les suivis cinétiques avec d'autres méthodes analytiques pour aborder des problèmes particuliers où est appliquée la polymérisation sous faisceau d'électrons d'acrylates. Les perspectives sont nombreuses, citons par exemple :

- ⇒ L'établissement de relations entre la conversion et les propriétés mécaniques de résines pour composites,
- ⇒ L'étude détaillée de la sensibilisation chimique, en liaison avec des méthodes permettant de mettre en évidence les intermédiaires réactionnels.

Bibliographie

CHAPITRE 1

- 1 Allen N.S., Edge M., "UV and Electron Beam Curing", J. Oil Colour Chem. Assoc., 1990, 73, (11), 438 - 445, 453
- 2 SRI International, "UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives", Process Economics Program, 1982
- 3 Holman R. (SITA Technology, London), "UV & EB Curing Formulation for Printing Inks Coatings & Paints", 1984, Introduction, 3 - 6
- 4 Rabek J.F. (ELSEVIER APPLIED SCIENCE), "Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Fundamentals and Methods" 1993, I, (Chap. 7), 329 - 452
- 5 Holman R. (SITA Technology, London), "UV & EB Curing Formulation for Printing Inks Coatings & Paints", 1984, Chap. VI, 123 - 155
- 6 Dufour P. (ELSEVIER APPLIED SCIENCE), "Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Fundamentals and Methods" 1993, I, (Chap. 1), 1 - 47
- 7 Seidel J.R. (ELSEVIER APPLIED SCIENCE), "Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Fundamentals and Methods" 1993, I, (Chap. 4), 193 - 223
- 8 Ivanov V.S. (Series Editor : C.R.H.I. de Jonge), "New Concepts in Polymer Science, Radiation Chemistry of Polymers", 1992, Chap 2, 43 - 121
- 9 Holman R. (SITA Technology, London), "UV & EB Curing Formulation for Printing Inks Coatings & Paints", 1984, Chap. IX, 197 - 202
- 10 Peeters S. (ELSEVIER APPLIED SCIENCE), "Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Polymerisation Mechanisms", 1993, III, (Chap. 6), 177 - 217
- 11 Allen N.S., Edge M. (ELSEVIER APPLIED SCIENCE), "Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Fundamentals and Methods", 1993, I, (Chap. 5), 225 - 262
- 12 O'Hara K., "Some Factors Affecting the Formulation and Application of Radiation Curable Coatings", Proceedings FATIPEC XIV, Budapest, 1978, 485 - 498
- 13 Crivello J.V., Fan M., Bi D., "Cationic E-beam Cure of Epoxy Resins", Proceedings RadTech'92 North. Am. UV/EB Conf. Expo., 1992, vol. 1, 535 - 540
- 14 Crivello J.V., "The Electron Beam Induced Cationic Polymerization of Silicone-Epoxy Resins", ACS Polym. Mater. Sci. Eng., 1991, 65, 319 - 320
- 15 Davidson R.S., Wilkinson S.A., "Electron-Beam-Induced Polymerization of Epoxides", J. Photochem. Photobiol., Part A. Chemistry, 1991, 58, (1), 123 - 134
- 16 Decker C., Moussa K., "Kinetic Study of the Cationic Photopolymerization of Epoxy Monomers", J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 1990, 28, 3429 - 3443
- 17 Timpe H.J., "Light-induced Curing of Epoxy and Glycidyl Ether Formulations", Eur. Coat. J., 1993, (7-8), 498 - 503
- 18 Smit C., Molenaar F., Buijsen P., "Adhesion of Electron Beam-Curable Coatings on Metals", Farbe + Lack, 1992, 98, (9), 679 - 681
- 19 Lin S.C., Bulkin B.J., Pearce E.M., "Epoxy Resins. III. Application of Fourier Transform IR to Degradation Studies of Epoxy Systems", J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, 17, 3121 - 3148
- 20 Koenig J.L., Antoon M.K., Serafini T., "Fourier-Transform Infrared Study of the Reversible Interaction of Water and a Crosslinked Epoxy Matrix", J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1981, 19, 1567 - 1575
- 21 Koenig J.L., Mertz E., (Springer-Verlag Berlin Heidelberg), "Application of FT-IR and NMR to Epoxy Resins", Advances in Polymer Science , 1986, 75, 73 - 112
- 22 Agostino M., "New Formulating Possibilities with Bisphenol-F Epoxy Resins", Mod. Paint Coat., 1986, 76, (11), 34, 35 - 37

- 23 Vara F.J., Dougherty J.A., "Versatility using Vinyl Ethers in Concurrent Cationic/Free Radical Formulations", RadTech'90 North Am. Conf. Proc., 1990, 1, 402 - 409
- 24 Vara F.J., Burlant W.J., Plotkin J.S., "Vinyl ethers : Versatile Monomers for Coatings Applications", RadTech'91 Asia Conf. Proc., 1991, (1S07), 340 - 346
- 25 Vara F.J., "Vinyl Ether in UV- and EB-induced Cationic Curing", Proc. Water-Borne Higher Solids Coat. Symp., 1990, 17, 9 - 29
- 26 Lapin S.C., Snyder J.R., "Vinyl Ether Terminated Ester Monomers : New Reactive Diluents for Cationic Curing", RadTech'90 North Am. Conf. Proc., 1990, 1, 410 - 416
- 27 Lapin S.C., Noren G.K., Schouten J.J., "Non-Acrylate Free Radical Copolymerizable Systems for UV/EB Curing", RadTech'92 North. Am. UV/EB Conf. Expo., Conf. Proc., 1992, 1, 167 - 172
- 28 Lapin S.C., Noren G.K., Schouten J.J., "Non-Acrylate Reactive Diluents and Oligomers for UV/EB Curing", RadTech'93 Asia. Conf. Proc., 1993, (2HL10), 149 - 156
- 29 Lapin S.C., Noren G.K., Schouten J.J., Moschovis E.J., Abel A., "Non-Acrylate Reactive Diluents for UV/EB Formulations", RadTech'93 Europe Conf. Proc., Mediterraneo, 1993, 501 - 512
- 30 Lapin S.C., "Radiation-Induced Cationic Curing of Vinyl-Ether-Functionnalized Urethane Oligomers", ACS Symp. Ser. (Radiat. Curing Polym. Mater.), 1990, 417, 363 - 381
- 31 Woods J.G., "Non-Acrylate Photopolymer Systems : UV Photocuring Studies of Norbornene/Thiol Resins", RadTech'92 North. Am. UV/EB Conf. Expo., Conf. Proc., 1992, vol. 1, 173 - 182
- 32 Pernell J.E., "U.S. Market Trends for the UV/EB Industry in the 1990's", RadTech'92 North. Am. UV/EB Conf. Expo., Conf. Proc., 1992, vol. 2, 801 - 805
- 33 Kloosterboer J.G., (Springer-Verlag Berlin Heidelberg), "Network Formation by Chain Crosslinking Photopolymerization and its Applications in Electronics", Advances in Polymer Science, 84, 1988, 3 - 61
- 34 Ivanov V.S. (Series Editors : C.H.R.I. de Jonge), "New Concepts in Polymer Science, Radiation Chemistry of Polymers", 1992, Chap 1, 7 - 42
- 35 Rybny C.B., Vona J.A., "New Developments in Ultraviolet Curable Coatings Technology", J. Oil Colour Chem. Assoc., 1978, 61, (6), 179 - 188
- 36 Mariera L.G., Barca A., "Pigmented High Thickness Coatings", Proceedings RadTech'89 Europe Conf. Proc., Florence, 1989, 107 - 119
- 37 Lowe C., "Effects of Pigments on Radiation Curable Coatings for Metal", Polym. Paint Colour J., 1990, 180, (4254), 86,88 - 91
- 38 Fouassier J.P., Simonin-Catilaz L., "Photocrosslinking of Paints : A Challenge which becomes an Industrial Fact", Proceedings RadTech'94 North Am. Conf. Proc., 1994, vol. 1, 423 - 435
- 39 Lowe C., "Effects of Pigments on Radiation Curable Coatings for Metal", Proceedings RadTech'89 Europe Conf. Proc., Florence, 1989, 143 - 162
- 40 Guillet J.E., (Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK), "Photo- and Radiation Chemistry of Polymers", Polym. Photophysics and Photochem., 1985, Chap. 14, 347 - 370
- 41 Davidson R.S. (ELSEVIER APPLIED SCIENCE), "Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Polymerisation Mechanisms", 1993, III, (Chap. 9), 301 - 339

- 42 Swallow A.J., (Longman Ed.), "Radiation Chemistry - An Introduction", 1973, Chap. 2, 18 - 39
- 43 Chapiro A., (Interscience, John Wiley & Sons, New-York, London), "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", High Polymers XV, 1962, Chap. 1, 1 - 18
- 44 Teillet-Billy D., "Attachement et Bombardement Electronique", J. Chim. Phys., 1993, 90, 1239 - 1265
- 45 Chapiro A., (Interscience, John Wiley & Sons, New-York, London), "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", High Polymers XV, 1962, Chap. 2, 37 - 41
- 46 Braun A.M., Maurette M.T., Oliveros E., (Presses Polytechniques Romandes), "Technologie Photochimique", 1984, 5 - 7
- 47 Mousseron-Canet M., Mani J.-C., (Dunod, Paris), "Photochimie et Réactions Moléculaires", 1969, page 4
- 48 Davidson R.S., Wilkinson S.A., Ellis R.J., "The Electron Beam Curing of Dialkyltin Diacrylates", Polymer, 1992, 33, (9), 1836 - 1842
- 49 Shultz A.R., Bovey F.A., "Electron Irradiation of Polyacrylates", J. Polym. Sc., 1956, 22, 485 - 494
- 50 Dusek K. (Haward RN (ed)), "Developments in Polymerisation-3", Appl. Science, London, 1982, Chap. 4, 143 - 206
- 51 Dusek K., Galina H., Mikes J., "Features of Network Formation in the Chain Crosslinking (Co)Polymerization", Polym. Bull., 1980, (3), 19 - 25
- 52 Benson S.W., North A.M., "A Simple Dilatometric Method of Determining the Rate Constants of Chain Reactions. II. The effect of Viscosity on the Rate Constants of Polymerization Reactions", J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, (1), 1339 - 1345
- 53 Benson S.W., North A.M., "The Kinetics of Free Radical Polymerization under Conditions of Diffusion-controlled Termination", J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, (1), 935 - 940
- 54 O'Driscoll K.F., "Free Radical Polymerization Kinetics - Revisited", Pure Appl. Chem., 1981, 53, (3), 617 - 626
- 55 O'Driscoll K.F., Mahabadi H.K., "Concentration Dependence of the Termination Rate Constant During the Initial Stages of Free Radical Polymerization", Macromolécules, 1977, 10, (1), 55 - 58
- 56 O'Driscoll K.F., Lissi E.A., Mahabadi H.K., Dionisio J., Abuin E., "High-Conversion Polymerization. IV. A Definition of the Onset of the Gel Effect", J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, (17), 1891 - 1900
- 57 Ito K., "Estimation of Molecular Weight in Terms of the Gel Effect in Radical Polymerization", Polymer J., 1980, 12, (8), 499 - 506
- 58 Tulig T.J., Tirrel M., "Toward a Molecular Theory of the Trommsdorff Effect", Macromolécules, 1981, (14), 1501 - 1511
- 59 De Gennes P.G., "Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model", Macromolécules, 1976, 9, (4), 587 - 593
- 60 De Gennes P.G., "Dynamics of Entangled Polymer Solutions. II. Inclusion of Hydrodynamic Interactions", Macromolécules, 1976, 9, (4), 594 - 598
- 61 Burnett G.M., Duncan G.L., "High Conversion Polymerisation of Vinyl Systems III. Methyl Acrylate", Makromol. Chem., 1961, 51, 177 - 181
- 62 Mangaraj D., Patra S.K., "Autoacceleration in Polymerisation of Acrylic Esters. Part 1. Ethyl and n-Propyl Acrylate", Makromol. Chem., 1967, (104), 125 - 134

- 63 Horie K., Hiura H., Sawada M., Mita I., Kambe H., "Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. III. Curing Reaction of Epoxides with Amines", *J. Polym. Sci., Part A1*, 1970, (8), 1357 - 1372
- 64 Moore James E., (Pappas S. Peter), "UV Curing : Science and Technology", Technol. Market. Publ., Stamford (Conn.), 1978, Chap. 5
- 65 Kloosterboer J.G., Lippits G.J.M., "Photopolymerizable Coatings for Laservision Video Discs", *J. Rad. Curing*, 1984, (11), 10 - 21
- 66 Gillham J.K., Wang X., "Competitive Primary Amine/Epoxy and Secondary Amine/Epoxy Reactions : Effect on the Isothermal Time-to-Vitrify", *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, 43, 2267 - 2277
- 67 Gillham J.K., Enns J.B., "Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram : Modeling the Cure Behavior of Thermosets", *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28, (8), 2567 - 2591
- 68 Kloosterboer J.G., Van de Hei G.M.M., Gossink R.G., Dortant G.C.M., "The Effects of Volume Relaxation and Thermal Mobilization of Trapped Radicals on the Final Conversion of Photopolymerized Diacrylates", *Polym. Commun.*, 1984, 25, (11), 322 - 325
- 69 Schulz G.V., Harborth G., "Über den Mechanismus des explosiven Polymerisationsverlaufes des Methacrylsäuremethylesters", *Makromol. Chem.*, 1947, (1), 106 - 139
- 70 Hayden P., Melville H.W., "The kinetics of the Polymerization of Methyl Methacrylate. I. The Bulk Reaction", *J. Polym. Sci.*, 1960, 43, 201 - 214
- 71 Horie K., Mita I., Kambe H., "Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. I. Diffusion-controlled Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene", *J. Polym. Sci., Part A1*, 1968, (6), 2663 - 2676
- 72 Hamielec A.E., Balke ST, "Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate", *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, (17), 905 - 949
- 73 Stickler M., Panke D., Wunderlich W., "Zur Polymerisation von Methylmethacrylat bis zu hohen Umsätzen : Experimentelle Untersuchungen zur Theorie des Trommsdorff-Effektes nach Cardenas und O'Driscoll", *Makromol. Chem.*, 1983, (184), 175 - 191
- 74 Stickler M., "Free-radical Polymerization Kinetics of Methyl Methacrylate at very high Conversions a)", *Makromol. Chem.*, 1983, (184), 2563 - 2579
- 75 Hamielec A.E., Stickler M., Panke D., "Polymerization of Methyl Methacrylate up to High Degrees of Conversion : Experimental Investigation of the Diffusion-Controlled Polymerization", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 2243 - 2253
- 76 Aso C., "Polymerization of Ethylene Glycol Dimethacrylate", *J. Polym. Sci.*, 1959, 39, 475 - 486
- 77 Dusek K., Malinsky J., Klaban J., "Vinyl-Divinyl Copolymerization : Copolymerization and Network Formation from Styrene and p- and m-Divinylbenzene", *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1971, A5, (6), 1071 - 1085
- 78 Kloosterboer J.G., Lijten G.F.C.M., Van de Hei G.M.M., (Kleintjens L.A., Lemstra P.J. Eds, ELSEVIER APPLIED SCIENCE, London), "Integration of Fundamental Polymer Science and Technology - Photopolymerization of diacrylates", 1986, 198 - 203
- 79 Tobita H., "Molecular Weight Distribution in Free-Radical Cross-Linking Copolymerization", *Macromolecules*, 1993, 26, (4), 836 - 841
- 80 Tobita H., "Kinetics of Network Formation in Free-Radical Cross-Linking Copolymerization", *Macromolecules*, 1993, 26, (20), 5427 - 5435

- 81 Dusek K., Prins W., "Structure and Elasticity of Non-Crystalline Polymer Networks", *Adv. Polym. Sci.*, 1969, (6), 1 - 102
- 82 Funke W., Beer W., Seitz U., "Polymernetzwerke aus reaktiven Mikrogelen als multifunktionelle Vernetzungsstellen" *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1975, (57), 48 - 53
- 83 Funke W., "Formation of Polymer Networks with Non-uniform Distribution of Crosslinks" *Plast. Rubb. Proc. Appl.*, 1983, (3), 243 - 247
- 84 Kloosterboer J.G., Lijten G.F.C.M., Greidanus F.J.A.M., "Structure and Stability of Polyacrylate Radicals trapped in a Network", *Polym. Commun.*, 1986, 27, (9), 268 - 271
- 85 Kloosterboer J.G., Lijten G.F.C.M., "Photopolymers Exhibiting a Large Difference Between Glass Transition and Curing Temperatures", *Polymer*, 1990, 31, (1), 95 - 101
- 86 Kloosterboer J.G., Lijten G.F.C.M., "Deuterium Isotope and Oxygen Effects on the Rate of Photopolymerization of a Diacrylate", *Polym. Commun.*, 1987, 28, (1), 2 - 5
- 87 Senzer S.N., Cooper A.R., McCauley G.B., "Chemical and Physical Characterization of Insulator Materials Containing two Elastomeric Components", *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1991, 65, 339 - 340
- 88 Guo W., "Flame-Retardant Modification of UV-Curable Resins with Monomers Containing Bromine and Phosphorus", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1992, 30, 819 - 827
- 89 Decker C., "Kinetic Study of Light-Induced Polymerization by Real-Time UV and IR Spectroscopy", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1992, 30, (5), 913 - 928
- 90 Decker C., Moussa K., "A new Method for Monitoring Ultra-Fast Photopolymerizations by Real-Time Infra-Red (RTIR) Spectroscopy", *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1988, 189, (10), 2381 - 2394
- 91 Decker C., "Real-Time Monitoring of Polymerization Quantum Yields", *Macromolecules*, 1990, 23, (25), 5217 - 5220
- 92 Decker C., Moussa K., "Real-Time Kinetic Study of Laser-Induced Polymerization", *Macromolecules*, 1989, 22, (12), 4455 - 4462
- 93 Decker C., Moussa K., "Real-Time Monitoring of Ultrafast Curing by UV-Radiation and Laser Beams", *RadTech'89 Europe Conf. Proc.*, Florence, 1989, 231 - 241
- 94 Yang D.B., "Kinetic Studies of Photopolymerization Using Real Time FT-IR Spectroscopy", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1993, 31, 199 - 208
- 95 George G. A., Cole-Clarke P., St. John N., Friend G., "Real-Time Monitoring of the Cure Reaction of a TGDDM/DDS Epoxy Resin Using Fiber Optic FT-IR", *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, 42, 643 - 657
- 96 Anseth K.S., Bowman C.N., Peppas N.A., "Polymerization Kinetics and Volume Relaxation Behavior of Photopolymerized Multifunctional Monomers Producing Highly Crosslinked Networks", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1994, 32, (1), 139 - 147
- 97 Kloosterboer J.G., Lijten G.F.C.M., "Chain Cross-linking Photopolymerization of Tetraethyleneglycol Diacrylate - Thermal and Mechanical Analysis", *ACS Symp. Ser. (Cross-linked polymers)*, 1988, 367, 409 - 426
- 98 Claybourn M., Turner P., "FTIR Reflectance and FT-Raman Studies of Coatings", *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1991, 64, 193 - 194
- 99 Claybourn M., Hendra P., Agbenyega J., "Fourier Transform Raman Spectroscopy in the Study of Paints", *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1991, 64, 191 - 192

- 100 Takahashi M., "Recent Advances in the Analysis and Characterization of Organic Coatings", *Prog. Org. Coat.*, 1986, 14, (1), 67 - 86
- 101 Ranby B., Bao Jun Q., "Photocross-Linking of Low-Density Polyethylene. II. Structure and Morphology", *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 48, 711 - 719
- 102 Turner D.T., "Role of Free Radicals in the Radiation Chemistry of Polymers", *J. Polym. Sci., Part D*, 1971, 5, 229 - 383
- 103 Decker C., Moussa K., "Photopolymerization of Multifunctional Monomers in Condensed Phase", *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 34, (4), 1603 - 1618
- 104 Geuskens G., David C., "Identification of Free Radicals Produced by the Radiolysis of Poly(Methyl MethAcrylate) and Poly(Methyl Acrylate) at 77°K", *Makromol. Chem.*, 1973, 165, 273 - 280
- 105 Gupta A., Liang R.H., Tsay F.-D., "Photodegradation of Poly(*n*-Butyl Acrylate). Photochemical Processes in Polymeric Systems. 8", *Macromolecules*, 1982, 15, (4), 974 - 980
- 106 Hamielec A.E., Zhu S., Tian Y., Eaton D.R., "Radical Trapping and Termination in Free-Radical Polymerization of MMA", *Macromolecules*, 1990, 23, (4), 1144 - 1150
- 107 Timpe H.-J., Strehmel B., "Influence of Monomer Structure and Binder Composition on the Photoinduced Polymerization of Multifunctional Acrylic Esters", *Angew. Makromol. Chem.*, 1990, 178, 131 - 142
- 108 Hamielec A.E., Zhu S., "Chain-Length-Dependent Termination for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 1989, 22, (7), 3093 - 3098
- 109 Okamoto S., Ohya-Nishiguchi H., "The Weatherability of Paint Films. Evaluation and Prediction by Use of ESR Techniques", *EuroCoat*, 1989, (3), 204 - 214
- 110 Mehnert R., Knolle W., "On the Mechanism of the Electron-Initiated Curing", *RadTech'93 Europe Conf. Proc., Mediterraneo*, 1993, 414 - 429
- 111 Hermann R., "The U.V. and Visible Emission Bands of CF(3) Radicals Produced by Pulsed Electron Beam Excitation", *Radiat. Phys. Chem.*, 1989, 34, (3), 369 - 374
- 112 Kloosterboer J.G., Bressers H.J.L., (Springer-Verlag), "Evidence for Two Gel Effects During the Bulk Polymerization of Ethyl Acrylate from DSC, Rayleigh and Brillouin Scattering", *Polym. Bull.*, 1980, 2, (3), 205 - 210
- 113 Tryson G.R., Shultz A.R., "A Calorimetric Study of Acrylate Photopolymerization", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1979, 17, 2059 - 2075
- 114 Kampf G., "Study of Degradation Processes During the Weathering of Polymers by Physical Methods", *FATIPEC-Kongr.*, 1984, 17th, (2), 81 - 118
- 115 Encinas M.V., Lissi E.A., "Polymerization Photosensitized by Carbonyl Compounds", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1979, 17, 2791 - 2803
- 116 Encinas M.V., Majmud C., Garrido J., Lissi E.A., "Methyl Methacrylate Polymerization Photoinitiated by Pyrene in the Presence of Triethylamine", *Macromolecules*, 1989, 22, 563 - 566
- 117 Encinas M.V., Lissi E.A., Rufs A.M., Previtali C.M., "Polymerization Photoinitiated by Carbonyl Compounds. X. Methyl Methacrylate Polymerization Photoinitiated by Fluorenone in the Presence of Triethylamine", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1994, 32, 1649 - 1655
- 118 Allen N.S., Robinson P.J., White N.J., Clancy R., "Photo-Oxidative Stability and Photoyellowing of Electron-Beam Cured Multifunctional Di- and Triacrylate Resin Films", *Eur. Polym. J.*, 1989, 25, (2), 145 - 148

- 119 Allen N.S., Robinson P.J., White N.J., Clancy R., "Photo-Oxidative Stability and Photoyellowing of Electron Beam- and UV-Cured Multifunctional Amine-Terminated Diacrylates", ACS Symp. Ser. (Radiat. Curing Polym. Mater.), 1990, 417, 346 - 360
- 120 Allen N.S., Lo C.K., Salim M.S., "Applications and Properties of Amine Synergists in UV and EB Curable Coatings", RadTech'89 Europe Conf. Proc., Florence, 1989, 253 - 268
- 121 Allen N.S., Robinson P.J., White N.J., Skelhorne G.G., "Photooxidative Stability of Electron Beam- and UV-Cured Di- and Triacrylate Resins - Influence of Resin / Initiator Structure", Eur. Polym. J., 1984, 20, (1), 13 - 18
- 122 Allen N.S., Robinson P.J., White N.J., Skelhorne G.G., "Photooxidative Stability of Electron Beam- and UV-Cured Di- and Triacrylate Resins - Role of Hydroperoxides", Eur. Polym. J., 1985, 21, (2), 107 - 115
- 123 Allen N.S., Lo D., Salim M.S., Jennings P., "Influence of Amine Structure on the Post-cured Photo-yellowing of Novel Amine Diacrylate Terminated Ultraviolet and Electron Beam Cured Coatings", Polym. Degrad. Stab., 1990, 28, (1), 105 - 114
- 124 Loutz J.M., Philips M., Peeters S., "Behaviour of Radiation Curable Materials in Various Accelerated Ageing Tests", RadTech'90 North Am. Conf. Proc., 1990, vol. 1, 322 - 328
- 125 Loutz J.M., Peeters S., "Study of a two Year Florida Exposure of Various Acrylated Materials and Comparison with Accelerated Test Results", RadTech'93 Europe Conf. Proc., Mediterraneo, 1993, 177 - 188
- 126 Davidson R.S., Kulyk A., Salim S., Meredith C., "Weathering of UV/EB Cured Films", RadTech'91 Europe Conf. Proc., Edinburgh, 1991, (48), 604 - 615
- 127 Loutz J.M., Philips M., Herzé P.Y., "Influence of Time on the Properties of Radiation Cured Coatings", RadTech'93 Europe Conf. Proc., Mediterraneo, 1993, 189 - 203
- 128 Fujioka S., Fujikawa J., Ueno N., Okamoto A., "Electron Beam Curing Coatings and Process for High-Grade Precoated Steel Sheet", Radiat. Phys. Chem., 1981, 18, (5-6), 865 - 877
- 129 Fujioka S., "Process and New Products", Radiat. Phys. Chem., 1990, 35, (1-3), 126 - 131
- 130 Fujioka S., Fujikawa J., Takikawa R., Takahashi M., (JP 75072929), "Radiation-curable Resin Powder Coating Compositions", 1973, 5 pp
- 131 Fujioka S., Takahashi M., Takigawa T., (JP 73029531), "Precoated Metal", 1969, 4 pp
- 132 Fujikawa J., Tanaka T., Ueno N., Kono T., Ogasawara Y., (JP 55000202), "Precoated Steel Having Good Process Properties", 1978, 10 pp
- 133 Fujioka S., Fujikawa J., Takigawa R., Takahashi M., (JP 75143830), "Irradiation-Curable Resin Coating Compositions", 1974, 10 pp
- 134 Kawate K., Sasaki T., "Effect of Monofunctional Diluents on the Mechanical Properties of Electron Beam Cured Films Obtained from Urethane Prepolymers", Polym. Bull., 1991, 27, (2), 213 - 220
- 135 Sax J.E., Thalacker V.P., Larson E.G., "Permeabilities of Radiation Cured Materials", Radiat. Phys. Chem., 1988, 31, (4-6), 887 - 896
- 136 Johnson M.A., Moorehead T.E., "Effects of Electron Beam Dosage on Cured Homopolymer Properties of Acrylate Oligomers", RadTech'90 North Am. Conf. Proc., 1990, vol. 1, 71 - 79

- 137 Saunders C.B., Singh A., Lopata V.J., Kremers W., Tateishi M., "Characterization of Matrix Polymers for Electron-Beam-Cured Fiber-Reinforced Composites", ACS Symp. Ser. (Processes, Mechanisms, and Appl.), 1993, 527, 305 - 314
- 138 Saunders C.B., Lopata V.J., Kremers W., Boyer G.D., Mason V.A., Singh A., "Electron-Beam Curing of Aramid Fiber-Reinforced Composites", Polym. Prepr. (ACS, Div. Polym. Chem.), 1990, 31, (2), 325 - 326
- 139 Saunders C.B., Carmichael A.A., Kremers W., Lopata V.J., Singh A., "Radiation-Curable Prepreg Composites", Polym. Compos., 1991, 12, (2), 91 - 95
- 140 Davidson R.S., Wilkinson S.A., Ellis R.J., Summergill C., "A Study of the Polymerization of Acrylates using Electron Beam Radiation", Eur. Polym. J., 1987, 23, (2), 105 - 108
- 141 Davidson R.S., Wilkinson S.A., Ellis R.J., Batten R.J., "New Surface-Coating Materials : Electron-Beam Curing of some Silicon-Containing Acrylates", Polymer, 1992, 33, (14), 3037 - 3043
- 142 Uryu T., Takigushi R., "Hardness and Friction Properties of Poly(Methyl MethAcrylate) Film Irradiated by low-Energy Electron Beams", Kobunshi Ronbunshu, 1991, 48, (2), 61 - 66
- 143 Uryu T., Takigushi R., "Polymeric Reaction of Polymer-Monomer System Irradiated by low-Energy Electron Beam. IV. Adhesive Properties of Pressure-Sensitive Adhesive", J. Appl. Polym. Sci., 1990, 40, (7-8), 1313 - 1324
- 144 Kobayashi M., Matsuyama A., Goto S., Moriya K., "Viscoelastic Properties and Mechanical Properties of Electron Beam Curable Coatings", RadTech'91 Asia Conf. Proc., 1991, (1M13), 81 - 86
- 145 Takacs E., Czajlik I., Czvikovsky T., "The Effect of Monomer Functionality in EB-Curable Coatings", Radiat. Phys. Chem., 1990, 35, (1-3), 76 - 80
- 146 Itoh M., Shiota T., Nishihara M., "Filler Reinforcement in Hard Paint Films", J. Appl. Polym. Sci., 1988, 36, 1417 - 1431
- 147 Itoh M., Shiota T., Nishihara M., "Formation of Hard Paint Films by Electron Beam-Curing Method and Pigment Effect on their Physical Properties", Tetsu to Hagane, 1986, 72, (9), 1328 - 1334
- 148 Itoh M., Shiota T., Nishihara M., (JP 62231743), "Anticorrosive Coatings for Steels", 1986, 5 pp
- 149 Takacs E., "Interpenetrating-Network Formation During Electron Beam Crosslinking of an unsaturated Polyester-1,6-HexaneDiol DiAcrylate Monomer System", Radiat. Phys. Chem., 1992, 40, (1), 75 - 79
- 150 Takacs E., Czajlik I., Czvikovsky T., "Oxygen Sensitivity of Electron Beam Curable Coating Systems", Radiat. Phys. Chem., 1989, 33, (5), 457 - 459
- 151 Davidson R.S., Wilkinson S.A., Webb A.K., "The Mechanism of EB Curing of Thin Films", RadTech'89 Europe Conf. Proc., Florence, 1989, 513 - 521
- 152 Davidson R.S., Wilkinson S.A., Batten R.J., "Radiation Curing of an Epoxy-Acrylate-6,7-Epoxy-3,7-DiMethyloctyl Acrylate", J. Photochem. Photobiol., Part A. Chemistry, 1991, 58, (1), 115 - 122
- 153 Harrell J.W. Jr, Choudhury M., Ahuja S., Walker W., "An NMR Study of the Electron Beam-induced Polymerization of TriMethylolPropane TriAcrylate and TriMethylolPropane TriMethAcrylate", J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., 1991, 29, (9), 1039 - 1046
- 154 Harrell J.W. Jr, Ding R.S., Kispert L.D., "A Relaxation Time Study of the Electron-Beam Induced Polymerization of 1,6-HexaneDiol DiAcrylate", Radiat. Phys. Chem., 1989, 33, (6), 477 - 482

- 155 Harrison J.P., Yates W.R., Johnson J.F., "Techniques for the Analysis of Crosslinked Polymers", *JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1985, C25, (4), 481 - 549
- 156 Uryu T., Ando M., "Synthesis of Polymer Materials by Low Energy Electron Beam. I. Polyurethane-Acrylate Materials Prepared by the EB and the UV Solid-State Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 33, (5), 1793 - 1807
- 157 Uryu T., Ando M., "Synthesis of Polymer Materials by Low-Energy Electron Beam. XI : Synthesis of Liquid-Crystalline Side-Chain Polymer by Electron Beam Irradiation ", *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, 1989, 27, (9), 325 - 329
- 158 Uryu T., Shindo T., "Electron Beam Solid-State Polymerization of Liquid-Crystalline Acrylate Monomers and their Mixtures", *RadTech'91 Europe Conf. Proc.*, Edinburgh, 1991, (41), 525 - 535
- 159 Uryu T., Takigushi R., "Polymeric Reaction of Polymer-Monomer System Irradiated by low Energy Electron Beam. III. Adhesive Property of Pressure Sensitive Adhesive", *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 31, (7), 2083 - 2097
- 160 Uryu T., Shindo T., "Effects of Irradiation Temperature and Addition of a Liquid-Crystalline Compound for Solid-State Polymerization", *Kobunshi Ronbunshu*, 1990, 47, (8), 675 - 681
- 161 Uryu T., Shindo T., "Synthesis and Solid-State Polymerization of Liquid-Crystalline Acrylic Monomers Containing Chiral Epoxy Groups", *Polym. J.*, 1990, 22, (4), 336 - 346
- 162 Uryu T., Ando M., "Synthesis of Polymer Materials by low Energy Electron Beam. III. Effects of Polymerization Temperature in EB Solid-State Polymerization of Semicrystalline Urethane-Acrylate Film", *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 35, 397 - 406
- 163 Uryu T., Ando M., "Structure and Phase Transitions of Liquid-Crystalline Side Chain Polymer prepared by EB Solid-State Polymerization. Synthesis of Polymer Materials by Low Energy Electron Beam XII", *Kobunshi Ronbunshu*, 1989, 46, (5), 285 - 290
- 164 Uryu T., Takigushi R., "Polymeric Reaction of Methacrylic Polymer : Monomer System Irradiated by low-Energy Electron Beam", *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 1989, 28, (7-8), 797 - 809
- 165 Itoh M., Shiota T., "Effect of Intramolecular Hydroxyls on Electron Beam Polymerization and Photopolymerization of Acrylate Monomers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, 39, (1), 145 - 152
- 166 Seto J., Nagai T., Noguchi T., Arakawa S., Shibata A., Ishimoto C., Miyashita M., "Electron-Beam Curing of Acrylic Oligomers", *Radiat. Phys. Chem.*, 1985, 25, (4-6), 567 - 579
- 167 Krauss K. H., Langguth H., Rummel S., "Analytical Characterization of Electron Beam Cured Systems", *RadTech'93 Europe Conf. Proc.*, Mediterraneo, 1993, 166 - 176

CHAPITRE 2

- 168 Garnett J.L., Bett S.J., Dworjany P.A., "UV and EB Curing", *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 1990, 73, (11), 446 - 453
- 169 Ashcroft W.R., Younger J.R., "Trends in Low Viscosity Acrylate Resins for Radiation Cured Inks and Varnishes", *RadTech'90 North Am. Conf. Proc.*, 1990, vol. 1, 196 - 200
- 170 Holman R. (SITA Technology, London), "UV & EB Curing Formulation for Printing Inks Coatings & Paints", 1984, Chap. II, 19 - 46

- 171 Nishioka R., Oka J., "Study on Composite Paint Film Cured by Combination of Electron Beam and Thermal Energy", RadTech'91 Asia Conf. Proc., 1991, (2M03), 104 - 108
- 172 Idriss Ali K. M., Khan M. K., Zaman M. M., Hossain M. A., "Reactive Diluent Effect on Properties of UV-Cured Films", J. Appl. Polym. Sci., 1994, 54, 309 - 315
- 173 Miller H.C., "Urethane Acrylates : Expansion of Radiation Curable Epoxy Acrylate Coatings", RadTech'89 Europe Conf. Proc., Florence, 1989, 429 - 439
- 174 Zaman K., Sasaki T., "Effects of Diluents and Irradiation Conditions on EB Curing of Urethane Acrylates", RadTech'91 Asia Conf. Proc., 1991, (1S10), 359 - 364
- 175 Decker C., Moussa K., Bendaikha T., "Photodegradation of UV-Cured Coatings II. Polyurethane-Acrylate Networks", J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 1991, 29, 739 - 747
- 176 Nik Salleh N.G., Sasaki T., "Electron Beam Curing of Acrylated Urethane Resins as the Materials for Surface Coating", RadTech'93 Asia. Conf. Proc., 1993, (1HR11), 284 - 289
- 177 Smit C.N., Bouwma J., Samplonius H., Agterberg A.M., Hoeflaak M., Molenaar F., "Investigations on the Adhesion of EB Cured Coatings on Metal Substrates", RadTech'91 Europe Conf. Proc., Edinburgh, 1991, 773 - 778
- 178 Zwanenburg R., Askienazy A., "Adhesion Optimisation through Oligomer/Monomer Selection - II -", RadTech'93 Europe Conf. Proc., Mediterraneo, 1993, 204 - 223
- 179 Nishikubo T., Imaura M., Mizuko T., Takaoka T., "Study of Photopolymers. IX. Synthesis and Rates of Photocrosslinking of Epoxy Acrylates", J. Appl. Polym. Sci., 1974, 18, 3445 - 3454
- 180 Zwanenburg R.C.W., "The Monomer, its Structure and the Physical Properties of the Film - Is there a Correlation?", RadTech'90 North Am. Conf. Proc., 1990, vol. 1, 80 - 98
- 181 Prane J.W., "Coatings and Adhesives - More on UV Curables", Polym. News, 1978, 4, (5), 239 - 241
- 182 Prane J.W., "Coatings and Adhesives - The Ubiquitous UV Curables", Polym. News, 1978, 4, (4), 175 - 178
- 183 Carlick D.J., (Encycl. Polym. Sci. Technol.), "Photocuring", 1976, (Suppl. 1), 367 - 378
- 184 Pelgrims J., "Present Status of Ultraviolet Curable Coatings Technology in the United States", J. Oil Colour Chem. Assoc., 1978, 61, (4), 114 - 118
- 185 Berger K.C., Meyerhoff G., (Polymer Handbook - 3rd Ed., Brandrup J., Immergut E.H.), "Propagation and Termination Constants in Free Radical Polymerization", (II), 67 - 79
- 186 Holman R. (SITA Technology, London), "UV & EB Curing Formulation for Printing Inks Coatings & Paints", 1984, Chap. III, 47 - 60
- 187 Costanza J.R., Collins G.L., "Factors Influencing the Properties of UV Curable Coatings", Am. Chem. Soc., Div. Org. Plast. Chem., 1980, 43, 130 - 135
- 188 Rybny C.B., Armbruster D.C., Vona J.A., "New UV Technology offers the Ability to Effectively Reduce Vehicle Viscosity, as well as Improve Coating Adhesion to Substrates such Aluminium", Mod. Paint & Coatings, 1978, 68, (4), 59 - 65
- 189 Lorenz D.H., Azorlosa J.L., Tu R.S., "N-Vinyl-2-Pyrrolidone as a Reactive Diluent in Radiation Curing", Radiat. Phys. Chem., 1977, 9, (4-6), 843 - 849
- 190 Decker C., Moussa K., "Recent Advances in UV-Curing Chemistry", J. Coat. Technol., 1993, 65, (819), 49 - 57

- 191 Julian J.M., Millon A.M., "FTIR Techniques for the Analysis of Coating Problems: Solid Sampling Accessories", Analysis of Paints and Related Materials: Current techniques for Solving Coatings Problems, American Society for Testing and Materials STP 1119, 1992, 173 - 195
- 192 Koenig J.L., "Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Polymers", Adv. Polymer Sci., 1984, 54, 87 - 154
- 193 Hatsuo I., "Quantitative Surface FT-IR Spectroscopic analysis of Polymers", Rubber Chem. Tech., 1987, 60, 497 - 554
- 194 Bauer D.R., Carter III R.O., "Infrared Methods for Coating Analysis", ACS Polym. Mater. Sci. Eng., 1987, 57, 875 - 879
- 195 Bendaikha T., "Photopolymérisation Réticulante de Macromères Multifonctionnels. Comportement Photochimique de Réseaux Polyacryliques Tridimensionnels", Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, 1986
- 196 Campbell D., White J.R., (Chapman and Hall), "Polymer Characterization - Physical Techniques", 1989, Chap. 2, 10 - 37
- 197 Groupe Français d'études et d'applications des Polymères, (Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires), "Physico-Chimie des Polymères", vol. 1, 1982, Chap. V, 143 - 165

CHAPITRE 3

- 198 Moussa K., "Etude de la Photopolymérisation Réticulante de Monomères Acryliques", Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, 1988
- 199 Spragg R.A., "A Rapid Sample Preparation Technique for Diffuse Reflectance Measurements", Applied Spectroscopy, 1984, 38, (4), 604 - 605
- 200 Gardette J.-L., Delprat P., "Analysis of Photooxidation of Polymer Materials by Photoacoustic Fourier Transform infra-red Spectroscopy", Polymer, 1993, 34, (5), 933 - 937
- 201 Urban M.W., "Photoacoustic Fourier Transform Infrared Spectroscopy: a new Method for Characterisation of Coatings.", J. Coat. Technol., 1987, 59, (745), 29 - 34
- 202 Urban M.W., Salazar-Rojas E.M., "Probing Organic-Inorganic Interactions and Curing Processes in Coatings by Photoacoustic Fourier-Transform Infrared Spectroscopy", J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 1990, 28, (6), 1593 - 1613
- 203 Urban M.W., Evanson K.W., "Surface and Interfacial FTIR Spectroscopic Studies of Latexes. I. Surfactant-Copolymer Interactions", J. Appl. Polym. Sci., 1991, 42, 2287 - 2296
- 204 Urban M.W., Evanson K.W., Thorstenson T.A., "Forces Governing Mobility of Surfactants in Latices", ACS Polym. Mater. Sci. Eng., 1991, 64, 195 - 196
- 205 Yang C.Q., Freeman J.M., "Studies of Thermal Oxidation and Degradation of Cotton Cellulose using FT-IR Photoacoustic Spectroscopy", ACS Polym. Mater. Sci. Eng., 1991, 64, 33 - 35
- 206 Yang C.Q., "The Mechanism of Esterification between Polycarboxylic Acid and Cotton Cellulose Studied by FT-IR Spectroscopy", ACS Polym. Mater. Sci. Eng., 1991, 64, 372 - 374
- 207 Yang C.Q., Kottes A.B.A., "Infrared Spectroscopic Studies of the Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabrics by Use of Polycarboxylic Acids", J. Appl. Polym. Sci., 1991, 43, (9), 1609 - 1616
- 208 Urban M.W., "Listening to Vibrating Atoms; Photoacoustic FT-IR Spectroscopy of Polymers", ACS Polym. Mater. Sci. Eng., 1991, 64, 31 - 32

209 Moradi K., "Spectrométrie de Réflexion Diffuse en Infrarouge Moyen : Apports à l'Analyse des Poudres et Interfaces", Thèse de Doctorat, USTL, 1992

CHAPITRE 4

210 Kine B.B., Novak R.W., "Acrylic and Methacrylic ester polymers", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nde Ed., vol. 1, 234 - 299

CHAPITRE 5

211 Cowie J.M.G., (BLACKIE, USA : Chapman & Hall, New York, 2nd edition), "Polymers : Chemistry & Physics of Modern Materials", 1991, Chap. 3, 66

212 Odian G., (Polytechnica), "La Polymérisation - Principes et Applications", 1994, Chap. 3, 284

213 Takacs E., Dobo J., Wojnarovits L., Földiak G, "Pulse Radiolysis studies on the Polymerization of 1,6-Hexanediol Diacrylate in Cyclohexane Solvent", Radiat. Phys. Chem., 1992, 39, (1), 59 - 63

214 Schmidt J., Decker U., (J. Dobo, L. Nyikos, R. Schiller eds, Akademiai Kiado, Budapest), "Analytical Characterization of the EBC-Process", Proc. 7th Symp. on Radiat. Chem., 1990, 239 - 244

215 Arai S., Kira A., Imamura M., "Low-Temperature Pulse Radiolysis and γ -irradiated Matrix Studies of Dimer Anions of Olefin Derivatives", J. Phys. Chem., 1977, 81, (2), 110 - 113

216 Arai S., Imamura M., "Mechanism of the Formation of Cationic Species", J. Phys. Chem., 1979, 83, (3), 337 - 339

217 Badger B., Brocklehurst B., "Absorption Spectra of Dimer Cations. Part 1. Olefins", Trans. Faraday Soc., 1969, 65, 2576 - 2581

218 Gillbro T., Yamaoka H., Okamura S., "A study of Methyl Methacrylate in γ -irradiated Organic Glasses at 77 K", J. Phys. Chem., 1973, 77, (9), 1163 - 1169

219 Hayashi K., Kotani N., "Radiation-induced polymerization at high dose rate. II. (alpha)-methylstyrene in bulk", J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 1980, 18, 191 - 202

220 Hayashi K., "Radiation-induced polymerization at high dose rate. I. Isobutyl vinyl ether in bulk", J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 1980, 18, 179 - 189

