

Par Arnaud BIHAN

Etude de résines thermodurcissables, et d'un système catalytique encapsulé.

Thèse présentée
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'USTL

JURY : Président : Professeur D. COUTURIER (Université de Lille I)

Directeur de Thèse : Professeur D. COUTURIER (Université de Lille I)

Rapporteurs : Professeur D. CLAUSSE (Université de Compiègne)
Docteur (H.D.R) J. M. SAITER (Université de Rouen)

Membres : Professeur P. VAST (Université de Lille I)
J.C. COUTURIER (Société B.A.S.F.)

Soutenue le 24 juin 1998

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

A Bérangère,

A mes Parents,

A mon Frère Olivier et à Jean Baptiste.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire (L.I.M) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, dirigé par Monsieur le Professeur Daniel Couturier. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son équipe, mais aussi pour la formation scientifique et pédagogique dont il m'a fait bénéficier durant ces années.

Je tiens aussi à remercier Monsieur le Professeur P. VAST de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, pour ses conseils avisés, sa disponibilité et son aide sans cesse renouvelés. Qu'il soit assuré de ma respectueuse considération.

J'adresse mes remerciements à Madame le Professeur D. Clause, de la Division Thermodynamique et Physico-Chimie des procédés Industriels de l'U.T.C., pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je remercie également Monsieur J. M. SAITER du Laboratoire LECAP de l'Université de Rouen, d'avoir jugé ce travail de thèse, mais aussi pour sa sympathie et pour ses conseils précieux qui m'ont été des plus bénéfiques.

Je suis également très honoré de compter Monsieur J. C. Couturier Directeur de la Société B.A.S.F., parmi les membres du jury de cette thèse. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de mon plus grand respect.

Je voudrais aussi remercier Monsieur B. Hasiak du Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I qui a bien voulu examiner ma thèse, et qui a toujours été disponible pour m'aider dans mon travail de recherche et d'enseignement. Qu'il soit assuré de ma plus vive reconnaissance.

Je remercie sincèrement tous les membres de l'équipe du Pr. Couturier, ainsi que les étudiants de l'équipe du Pr. Vast, qui m'ont apporté leur soutien durant ces années passées en leur compagnie. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance. Ces remerciements s'adressent tout particulièrement à François et Véronique pour leur sympathie, leur disponibilité, leur aide et leur patience, mais aussi à Christian, David, Stéphane, Gérard, et Christophe. Mes remerciements s'adressent aussi à Yves et Kirsten qui ont su m'épauler lors de mes enseignements, et pour leurs multiples conseils toujours judicieux.

Le travail de recherche que nous allons vous présenter, a été mené au sein du Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire (L.I.M) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, dirigé par Monsieur le Professeur Daniel Couturier.

Depuis de nombreuses années, notre équipe a développé, en relation avec des entreprises, des recherches dans de nombreux domaines tels que la synthèse et l'analyse des polymères, tant en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée. Les travaux que nous avons menés ont une orientation industrielle marquée. Il s'agit de l'étude de l'encapsulation de réactifs, en l'occurrence des peroxydes, en vue d'accroître la durée de stockage d'une résine polyester insaturé contenant l'initiateur sous forme inactive, car encapsulée.

Ce sujet nécessite une approche généraliste pour la compréhension des théories physico-chimiques, et des mécanismes réactionnels, ainsi qu'un savoir-faire industriel permettant de proposer une/des solution(s) concrète(s) à un problème industriel donné.

De ce fait il a été utile d'associer pour cette recherche Mr G. Van-Praet ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers, pour ses connaissances des procédés industriels. Ce travail en équipe, à échanges réciproques et complémentaires, théoriques et industriels, a permis d'appréhender le problème qui nous était posé, dans sa globalité.

| | |
|--|-----------|
| I. ETUDE DE DIFFÉRENTS SYSTÈMES CATALYTIQUES. | 4 |
| I.1. Introduction. | 5 |
| I.2. Matières premières et réactions de base. | 6 |
| I.2.1. Historique des polyesters. | 6 |
| I.2.2. Définition d'un polyester. | 6 |
| I.2.3. La chimie des polyesters insaturés. | 7 |
| <i>I.2.3.1. Les polyols.</i> | 7 |
| <i>I.2.3.2. Les diacides.</i> | 7 |
| <i>I.2.3.3. Les monomères copolymérisables.</i> | 8 |
| <i>I.2.3.4. Les inhibiteurs.</i> | 8 |
| I.2.4. Le système catalytique. | 9 |
| I.2.5. Réactions de base. | 9 |
| <i>I.2.5.1. Synthèse des polyesters.</i> | 10 |
| <i>I.2.5.2. La polymérisation des résines polyesters.</i> | 10 |
| I.3. Etude du système catalytique. | 12 |
| I.3.1. Détermination des paramètres influents. | 13 |
| I.3.2. Détermination du temps de gel. | 14 |
| I.3.3. Etude et optimisation du système catalytique. | 19 |
| <i>I.3.3.1. Allure générale des courbes de réactivité.</i> | 19 |
| <i>I.3.3.2. Influences du catalyseur et de l'accélérateur.</i> | 20 |
| <i>I.3.3.3. Choix du système catalytique.</i> | 24 |
| I.3.4. Influence de la température. | 25 |
| I.3.5. Etude de différents catalyseurs. | 28 |
| I.4. Conclusions. | 33 |

| | |
|---|-----------|
| II. ETUDE DE LA COPOLYMÉRISATION DU SYSTÈME POLYESTER INSATURÉ-STYRÈNE PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE (AED). | 37 |
| II.1. Objectifs de l'étude. | 38 |
| II.2. Etude bibliographique. | 39 |
| II.3. Résultats et discussion. | 46 |
| II.3.1. Passages isothermes. | 46 |
| II.3.2. Passages en montée linéaire de température | 49 |
| II.3.3. Etude thermodynamique et cinétique de la copolymérisation. | 50 |
| <i>II.3.3.1. Etude de l'enthalpie de réaction et du taux de conversion.</i> | <i>50</i> |
| <i>II.3.3.2. Calcul des paramètres cinétiques.</i> | <i>58</i> |
| <i>II.3.3.2.1. Modèle cinétique proposé par Kamal et Sourour</i> | <i>59</i> |
| <i>II.3.3.2.2. Méthode proposée par Ryan et Dutta</i> | <i>61</i> |
| II.4. Conclusions | 64 |
| | |
| III. MICROENCAPSULATION. | 70 |
| | |
| III.1. Objectifs. | 71 |
| | |
| III.2. Les microcapsules. | 72 |

| | |
|--|-----------|
| III.3. Applications. | 73 |
| III.4. Méthodes de préparation. | 74 |
| III.4.1. Polymérisation interfaciale. | 74 |
| III.4.2. Méthodes physiques | 75 |
| III.4.3. Séparation de phases. | 76 |
| <i>III.4.3.1. Principales utilisations des coacervats.</i> | 77 |
| <i>III.4.3.2. Facteurs influençant la coacervation et la microencapsulation.</i> | 79 |
| <i>III.4.3.2.1. Nature des macromolécules utilisées.</i> | 79 |
| <i>III.4.3.2.2. Influence de l'agent de coacervation.</i> | 80 |
| <i>III.4.3.2.3. Influence du pH.</i> | 81 |
| <i>III.4.3.2.4. Influence de la taille et de la nature de la substance à encapsuler.</i> | 83 |
| <i>III.4.3.2.5. Durcissement et isolement des microcapsules.</i> | 84 |
| <i>III.4.3.2.6. Libération des substances encapsulées.</i> | 86 |
| III.5. Résultats et discussion. | 88 |
| III.5.1. Le coacervat. | 88 |
| <i>III.5.1.1. Effet du pH sur la coacervation.</i> | 88 |
| <i>III.5.1.2. Effet de la température sur la coacervation.</i> | 89 |
| III.5.2. La microencapsulation. | 91 |
| <i>III.5.2.1. Etude de l'émulsion.</i> | 91 |
| <i>III.5.2.2. Emulsion - Coacervation - Durcissement.</i> | 92 |
| <i>III.5.2.3. Obtention des microcapsules sous forme de poudre fine.</i> | 94 |
| <i>III.5.2.4. Dosage du peroxyde contenu dans les microcapsules.</i> | 95 |
| <i>III.5.2.5. Résultats des différentes microencapsulations.</i> | 96 |
| <i>III.5.2.5.1. Influence de la quantité de peroxyde introduit sur le rendement d'encapsulation.</i> | 96 |
| <i>III.5.2.5.2. Influence de la température sur le rendement d'encapsulation.</i> | 98 |

| | |
|---|------------|
| III.5.2.5.3. <i>Influence de l'émulsion et de l'étape de coacervation sur le rendement d'encapsulation.</i> | 99 |
| III.5.2.5.4. <i>Influence des lavages à l'isopropanol sur le rendement de la microencapsulation.</i> | 102 |
| III.5.2.5.5. <i>Récapitulatif des résultats.</i> | 103 |
| III.5.3. Utilisation des microcapsules. | 104 |
| III.5.4. Etude de la durée de vie en pot. | 109 |
| | |
| III.6. Conclusion. | 111 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE | 117 |
| | |
| IV. MATERIELS ET METHODES. | 120 |
| | |
| IV.1. Détermination du système catalytique. | 120 |
| IV.1.1. Résine polyester. | 120 |
| IV.1.2. Accélérateurs et initiateurs. | 120 |
| IV.1.3. Détermination du temps de gel, du temps de polymérisation et de la température du pic exotherme. | 121 |
| IV.1.4. Détermination du temps de gel par spectrophotométrie Infra Rouge. | 122 |
| | |
| IV.2. Etude enthalpique. | 123 |
| IV.2.1. Instrumentation. | 123 |
| IV.2.2. Méthodologie de travail. | 123 |

| | |
|---|------------|
| IV.3. Microencapsulation. | 125 |
| IV.3.1. Coacervation en fonction du pH et de la température. | 125 |
| IV.3.2. Description expérimentale de la microencapsulation. | 125 |
| IV.3.3. Dosage iodométrique du peroxyde contenu dans les microcapsules. | 127 |
| IV.3.4. Utilisation des microcapsules. | 127 |
| <i>IV.3.4.1. Rupture des microcapsules par ultrasons.</i> | <i>127</i> |
| <i>IV.3.4.2. Détermination taux de conversion après sonification.</i> | <i>128</i> |
| IV.3.5. Détermination de la durée de vie en pot par viscosimétrie. | 128 |
| | |
| BIBLIOGRAPHIE GENERALE | 131 |

INTRODUCTION GENERALE

Notre recherche s'oriente vers l'utilisation de résines polyester dans l'engainage de câbles électriques. Les techniciens EDF lors de la pose de gros boîtiers électriques de dérivation (une dizaine de litres) y engainent les différents câbles électriques dans une résine polyester. Cet engainage permet une bonne isolation électrique du système, une bonne résistance mécanique ainsi qu'une étanchéité qui est impérative pour ce genre d'installation.

Ce processus s'opère à température ambiante. L'opérateur dispose d'une résine pré-accélérée qui a une durée de vie en pot de plusieurs semaines, contrairement à une résine pré-catalysée dont le stockage ne peut pas dépasser quelques heures.

La manipulation consiste à introduire le peroxyde dans la résine, et à homogénéiser le mélange avant de le verser. Cette opération doit se faire rapidement au risque que la résine ait commencé à polymériser, et qu'elle soit devenue trop visqueuse pour être versée, voire même qu'elle ait complètement durci.

E.D.F. voulant être en conformité avec les directives et les normes Européennes, veut éviter toutes ces manipulations chimiques (toxicité et dangerosité des produits). Donc le système exploité actuellement qui est tout à fait satisfaisant du point de vue qualité du matériau doit être repensé quant à la façon d'être mis en oeuvre.

Nous garderons comme base le système catalytique actuellement utilisé.

Economiquement ces manipulations peuvent être améliorées si on augmente la durée de vie en pot de la résine pré-accélérée et pré-catalysée.

Pour toutes ces raisons, nous avons décidé de microencapsuler le peroxyde. Le peroxyde encapsulé introduit dans la résine n'est plus directement au contact de cette dernière, ce qui permet d'avoir une durée de vie en pot plus importante, et d'éviter les manipulations chimiques aux utilisateurs qui sont généralement des "non- chimistes" .

Nous avons choisi d'articuler la rédaction de ce mémoire en trois parties distinctes :

- Nous étudions dans la première partie les différents paramètres associés à la polymérisation : temps de gel, température de pic exotherme, nature du catalyseur et de l'accélérateur. Nous précisons l'influence de la température sur ces différents paramètres. A partir de ces résultats, nous déterminons un système catalytique adapté à l'application industrielle envisagée. Les courbes de réactivité déterminées pour une large gamme de système catalytique peuvent servir d'abaques aux utilisateurs de la résine.

-
- La deuxième partie concerne l'étude de la polymérisation par analyse enthalpique différentielle. La polymérisation est initiée par différents systèmes mis au point dans la première partie. Les résultats enthalpiques permettent de faire une étude thermodynamique de la réaction (taux de conversion, réactivité résiduelle). En utilisant des modèles mathématiques décrivant la cinétique de la réaction, nous étudierons les caractéristiques cinétiques de la réaction. Nous préciserons que durant la réaction de polymérisation, deux réactions majeures ont lieu : la copolymérisation entre l'insaturation du polyester et le styrène, mais aussi l'homopolymérisation du styrène.
 - Dans la dernière partie, nous présenterons tout d'abord les différentes méthodes d'encapsulation décrites dans la littérature. Nous retiendrons la méthode de microencapsulation par coacervation (ou séparation de phases). Les nombreux paramètres expérimentaux permettant de mettre en oeuvre cette méthode sont étudiés : effet du pH, effet de la température, effet de la quantité de peroxyde à encapsuler, influence de l'émulsion, influence de l'agitation, influence d'agent déshydratant. Tous ces paramètres ont du être optimisés pour démontrer la faisabilité de nos objectifs. Nous adapterons le procédé de microencapsulation largement utilisé dans des domaines tels que l'industrie pharmaceutique et l'industrie alimentaire à l'application industrielle que nous nous sommes fixés.

Partie I :

*ETUDE DE DIFFERENTS
SYSTEMES CATALYTIQUES*

I. Etude de différents systèmes catalytiques.

Dans cette première partie, nous allons présenter et étudier le système catalytique qui permet d'initier la réaction de copolymérisation. Il est composé d'un initiateur (peroxyde) couplé à un accélérateur (sel de cobalt), et permet d'amorcer la polymérisation à température ambiante.

Le but de cette étude préliminaire est d'optimiser les taux d'initiateur et d'accélérateur dans le système catalytique.

Pour cela, l'influence du système catalytique sur les courbes de réactivité de la résine est étudiée. Nous focalisons particulièrement cette étude sur le temps de gel et la température du pic exotherme de la copolymérisation.

Ces deux paramètres sont particulièrement importants car le temps de gel correspond au temps maximum de mise en œuvre de la résine, et la température maximale atteinte lors de la polymérisation peut être un facteur essentiel (voire limitant) à considérer dans certains cas.

Le système catalytique étant déterminé, nous étudierons l'influence de la température sur la polymérisation de la résine, et nous ferons une étude comparative de quelques catalyseurs.

Le nombre d'expériences à effectuer, ainsi que le traitement de celles ci, a nécessité plusieurs centaines de manipulations. Cette étude a pu être menée dans sa globalité, avec l'aide et les connaissances techniques et pratiques de Mr. G Van-Praet.

I.1. Introduction.

Les résines de polyesters insaturés sont obtenues par polycondensation d'un ou plusieurs diacides avec un ou plusieurs glycols, l'un au moins des constituants contenant une double liaison éthylénique susceptible de réagir ultérieurement sur un composé vinylique, acrylique ou allylique. Le terme résine polyester insaturé, désigne en fait la dissolution du prépolymère polyester insaturé dans un solvant copolymérisable, le plus courant étant le styrène. C'est sous cette forme de liquide visqueux que les résines polyesters sont commercialisées.

L'addition d'un système catalytique approprié (après ajout de différents adjuvants si besoin) provoque la copolymérisation finale de la résine en un objet thermodurci dû à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Sous l'action de la chaleur et/ou du système catalytique, il y a création de nouvelles liaisons entre le polyester insaturé et le monomère éthylénique de dilution. Les systèmes catalytiques associés pour des polymérisations à froid sont composés généralement d'un catalyseur, qui peut être appelé promoteur ou initiateur (peroxyde) et dans certains cas d'un accélérateur. Les liaisons covalentes formées lors de la copolymérisation rendent cette transformation irréversible. Le produit thermodurci est infusible et insoluble.

La résine que nous avons utilisée lors de nos travaux est synthétisée à partir d'anhydride phtalique, d'anhydride maléique, d'éthylène et de propylène glycol. L'agent de réticulation est le styrène. Nous utilisons dans nos travaux le peroxyde de méthyléthylcétone couplé à un sel de cobalt (naphténate de cobalt ou octoate de cobalt). La réaction de copolymérisation du système polyester insaturé-styrène, est une réaction exothermique.

Nous allons faire dans un premier temps un bref historique des polyesters, et un rappel sur les réactifs et les réactions de bases de la synthèse de polyesters et de la copolymérisation du polyester insaturé avec du styrène. Nous définirons ensuite, avant de les étudier, le temps de gel et la température de pic exotherme.

I.2. Matières premières et réactions de base.

I.2.1. Historique des polyesters.

Les premières recherches effectuées sur les polyesters remontent à environ cent ans, et l'élucidation de leurs structures ainsi que leurs propriétés physico chimiques a progressé avec la chimie des macromolécules et des polymères. La première application technique est l'utilisation des résines glycérophtaliques (Glyptal) durant la première guerre mondiale pour des matériaux pré - imprégnés (la préparation était alors empirique).

Ce sont les recherches de Kienle et Carothers [1] à la fin des années 20 qui sont à l'origine de l'intérêt scientifique et technique des polyesters. Kienle a étudié la réaction entre le glycérol et l'anhydride phtalique, et les effets des modifications apportées par les acides gras. Carothers a fait l'étude de la relation entre la composition du polyester, sa masse molaire et les propriétés du matériau. Durant les années 30, Bradley, Kropa, Johnston, Foster et Ellis observaient le phénomène de réticulation entre un polyester d'acide maléique et un monomère vinylique. Issus des travaux de recherche de Foster et Ellis (1936) [2], les polyesters insaturés ont pris leur véritable essor dès 1950, quand renforcés par des fibres de verre, ils se sont imposés dans de nombreuses applications, sous forme de matériaux composites (carrosserie automobile, coques de bateaux, panneaux isolants ou de couverture, pièces pour électricité et électroménager...). A la fin des années 1980, la demande européenne en polyester (polyester pour fibres textiles, résines alkydes, thermoplastiques, thermodurcissables) s'élevait à 1500 kilotonnes/an [3-5].

I.2.2. Définition d'un polyester.

La famille des polyesters se divise en deux grandes classes, les saturés et les insaturés [3-5] :

- les polyesters saturés se présentent sous la forme de longues chaînes linéaires, et sont classés dans la catégorie des thermoplastiques. Ces polyesters saturés sont utilisés dans la fabrication de pièces techniques de frottement, de films, de bouteilles diverses, de fibres et fils, dans l'électroménager, l'électronique, le secteur automobile etc.
- les polyesters insaturés sont des macromolécules obtenues par polycondensation d'un ou de plusieurs glycols sur un ou plusieurs diacides insaturés. Ces macromolécules se présentent à

température ambiante sous un état solide ou extrêmement visqueux ce qui les rend difficilement utilisables. Dans la plupart des cas, elles sont conditionnées sous forme liquide après dilution dans un monomère éthylénique (vinylique ou acrylique). C'est cette forme diluée qui est nommée résine polyester, le polymère de base étant fréquemment appelé polyester masse. L'insaturation du polyester réagit avec le monomère éthylénique pour former un réseau tridimensionnel en provoquant ainsi un durcissement progressif qui aboutit, de façon irréversible, à l'état solide. Les polyesters insaturés sont ainsi classés dans les thermodurcissables, par opposition aux thermoplastiques.

I.2.3. La chimie des polyesters insaturés.

Pour arriver au stade final d'un polyester complètement polymérisé, plusieurs étapes sont nécessaires [3-5] :

- synthèse du polyester insaturé proprement dit, par estérification - condensation de diols ou d'époxydes ;
- obtention d'une résine polyester insaturé par dilution du polyester dans un monomère ;
- utilisation finale de la résine, après polymérisation.

I.2.3.1. Les polyols.

De nombreux polyols peuvent être utilisés, mais le plus couramment utilisé est le propylène glycol. Parmi les autres diols, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol sont aussi souvent utilisés. Les ponts éther de ces deux derniers glycols amènent un assouplissement de la matrice mais augmentent son caractère hydrophile [3-5].

I.2.3.2. Les diacides.

L'anhydride maléique est l'anhydride insaturé utilisé dans la plupart des résines commerciales du fait de son coût avantageux et de sa disponibilité. L'acide fumarique peut être utilisé pour ses applications et ses propriétés spécifiques, mais son coût est aussi plus élevé. D'autres acides ou anhydrides peuvent convenir. Des diacides ou anhydrides, aromatiques ou aliphatiques, saturés, sont employés pour modifier les propriétés mécaniques et chimiques du produit final

(l'anhydride phtalique étant le plus utilisé). Les autres composants les plus couramment mis en jeu sont les acides isophtalique, adipique et l'anhydride tétrahydrophthalique. Pour obtenir des résines à résistance au feu améliorée, des monomères halogénés sont employés : l'anhydride tétrabromo ou tétrachlorophthalique, et l'acide hexachloro-endométhylène tétrahydrophthalique (acide HET) [3-5].

1.2.3.3. Les monomères copolymérisables.

Ces monomères ont un double rôle :

- ajuster avec précision la viscosité de la résine en fonction de l'application visée ;
- les doubles liaisons du monomère peuvent, lors d'une réaction chimique, copolymériser avec celles de la chaîne polyester jusqu'à former un réseau tridimensionnel. Cette copolymérisation est nommée réticulation et le monomère est de ce fait appelé agent de réticulation.

Le degré de réticulation peut être contrôlé en modulant les taux d'acides insaturés et de monomère, ainsi que le type de catalyse mis en oeuvre. Le styrène est le monomère le plus couramment utilisé, cela en raison de sa bonne compatibilité et de sa bonne réactivité avec les polyesters insaturés, de son point d'ébullition relativement élevé (142-146°C) et de son coût attractif. Le taux optimal de styrène varie entre 30 et 40% (en masse), selon la nature du polyester.

D'autres monomères peuvent être utilisés purs ou en couplage avec le styrène : le α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène, le chlorostyrène, le méthacrylate de méthyle, le phtalate de diallyle, l'acétate de vinyle [3-5].

1.2.3.4. Les inhibiteurs.

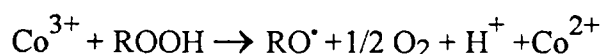
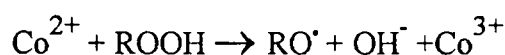
Des inhibiteurs sont employés pour éviter la polymérisation prématurée du polyester, en cours de synthèse et lors de la dilution avec le monomère, pour ajuster la réactivité de la résine et pour assurer la bonne conservation de cette dernière au cours de son stockage. Différents inhibiteurs de la famille des hydroquinones sont généralement employés[3-5]. Suivant la destination commerciale de la résine, le taux d'inhibiteur est plus ou moins important.

I.2.4. Le système catalytique.

Les catalyseurs, nommés aussi amorceurs ou initiateurs, sont des composés instables. Il s'agit la plupart du temps de peroxydes organiques qui se décomposent par voie photochimique ou thermique. Les différents peroxydes utilisés comme catalyseur de durcissement du polyester sont décomposés à une température plus ou moins élevée selon leur nature. La température minimale à partir de laquelle la décomposition se produit est appelée température critique du peroxyde. La durée de conservation, ou durée de vie en pot des mélanges résine - peroxyde est de plusieurs heures avec la plupart des catalyseurs à chaud. Lorsque la conservation doit être longue, des peroxydes à hautes températures critiques sont utilisés [3-5].

Il est envisageable d'avoir une polymérisation à froid, à moyenne, et, à haute température :

- pour la polymérisation à froid, il faut ajouter un accélérateur au peroxyde, ainsi ce dernier est décomposé rapidement en radicaux libres. Des peroxydes de cétone peuvent être utilisés accélérés par des sels de cobalt (naphténate de cobalt ou octoate de cobalt). Ce couple est généralement utilisé entre 20 et 35°C.



D'autres sels de métaux de transition (du manganèse ou du vanadium) peuvent jouer le rôle d'accélérateur [5].

Le peroxyde de benzoyle est généralement couplé avec une amine tertiaire aromatique (N, N'-diméthylaniline, N, N'-diéthylaniline, N, N'-diméthylparatoluidine). La température d'utilisation classique de ces systèmes catalytiques se situe entre 0 et 25°C.

- à haute température, une polymérisation est envisageable sans catalyseur, car dans un milieu donné, il y a toujours quelques radicaux libres à l'état de traces qui peuvent amorcer la polymérisation, mais la réaction est dans ce cas très lente. Avec un peroxyde, la réticulation peut être obtenue en quelques minutes. Pour des polymérisations à chaud, des peresters, des peroxydes de dialcoyle ainsi que des hydroperoxydes peuvent être employés suivant la température et la vitesse de polymérisation désirées.

I.2.5. Réactions de base.

1.2.5.1. Synthèse des polyesters.

Les résines polyesters sont issues de la polycondensation, à température élevée, d'acides ou d'anhydrides saturés ou insaturés avec des diols. Si le diacide utilisé est l'anhydride maléique, la plupart des groupes maléates s'isomérisent en groupes fumarates. La polycondensation est une réaction réversible. Aussi afin d'obtenir des masses moléculaires élevées (1000 à 3000), l'équilibre doit être déplacé dans le sens de la formation du polyester. Il est donc nécessaire de déplacer l'équilibre en éliminant l'eau formée. Ce problème de formation d'eau est résolu en utilisant le procédé de condensation des acides sur les époxydes. La réaction se produit entre des mono - époxydes (oxyde d'éthylène ou de propylène) et des anhydrides saturés ou insaturés. Elle doit être amorcée par un composé à hydrogène mobile (diol, diacide ou eau), et peut être catalysée par des chlorures de zinc ou de lithium [3-6].

1.2.5.2. La polymérisation des résines polyesters.

Les radicaux libres produits initialement par le système catalytique sont neutralisés par les inhibiteurs. Après une période de latence, les radicaux libres initient la réticulation entre les insaturations du polyester et l'agent de copolymérisation (styrène). Le système passe alors à un état gélifié puis, rapidement le réseau se densifie fortement, et le matériau durcit [3-6].

Lors de la copolymérisation entre le styrène (ST) et le polyester insaturé (PEI), trois réactions sont possibles : ST-ST, ST-double liaison du PEI, double liaison du PEI-double liaison du PEI. Comme le montre la Figure I.1, ces réactions peuvent elles-mêmes être distinguées.

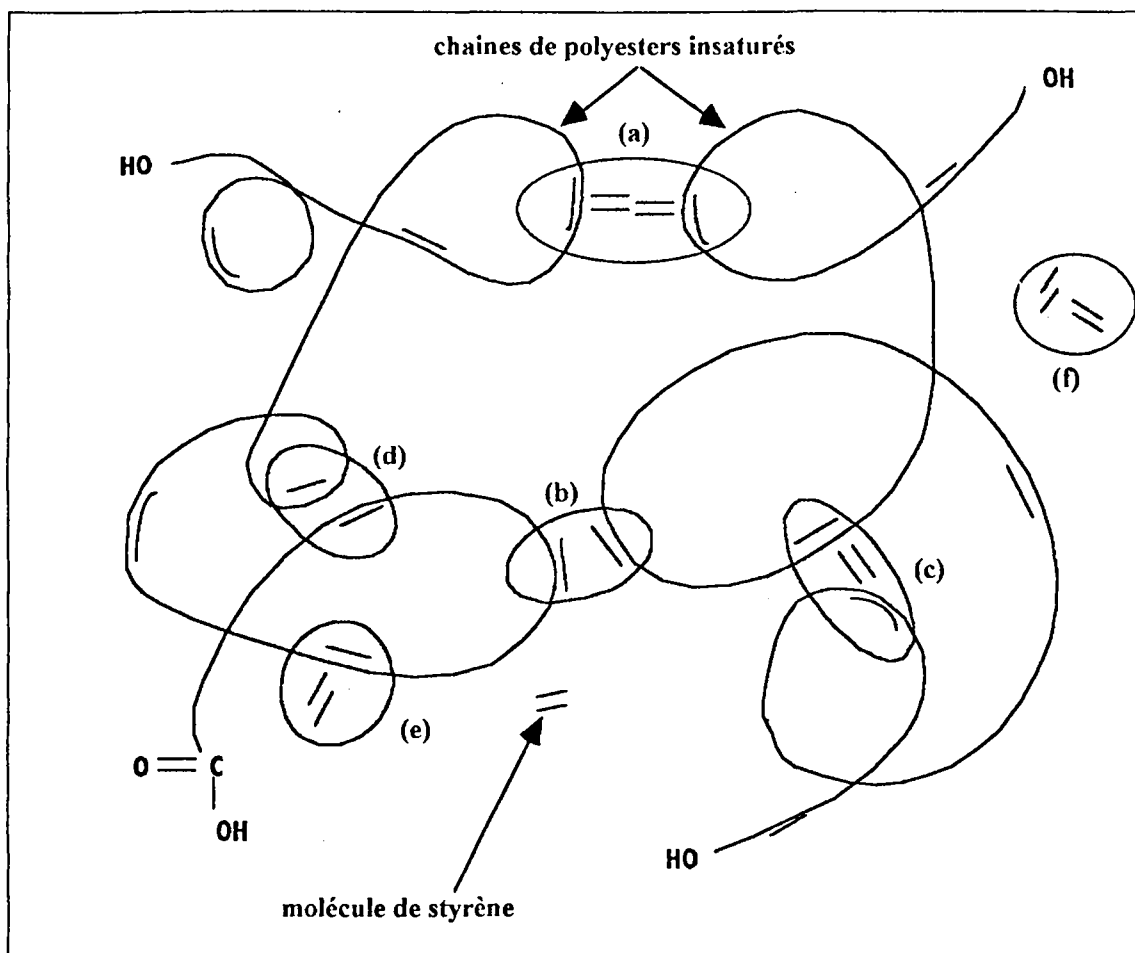


Figure I.1: Représentation des différentes réactions possibles dans la copolymérisation Styrène (ST) - Polyester insaturé (PEI).

- (I) réactions intermoléculaires : PEI-(ST)_n-PEI (a), PEI-PEI (b) ;
- (II) cyclisations intramoléculaires : PEI-(ST)_n-PEI (c), PEI-PEI (d) ;
- (III) ramifications : PEI-(ST)_n (e) ;
- (IV) homopolymérisation du styrène : ST-ST (f).

Les réactions de type (I) permettent la formation d'un réseau macroscopique. Les réactions de type (II) accroissent la densité de réticulation et "diminuent l'étalement" du polyester mais ne participent pas à la formation du réseau macroscopique tridimensionnel. Les réactions du type (III) "permettent d'étaler" le polyester et ont une faible participation à la formation du réseau. L'homopolymérisation (IV) forme des segments polymériques qui ne participent pas à la formation du réseau.

Toutes ces réactions interviennent dans la cinétique globale de la réaction, mais elles ne contribuent pas toutes à la formation du réseau macroscopique final [7].

I.3. Etude du système catalytique.

La réaction de copolymérisation d'un système polyester insaturé-styrène est une réaction exothermique. Durant la réaction, la température ainsi que la viscosité du milieu réactionnel augmentent. En mesurant l'évolution de la température du milieu réactionnel en fonction du temps, de nombreux renseignements peuvent être obtenus (temps de gel, temps de polymérisation, température du pic exotherme). La polymérisation est initiée par un couple catalyseur/accélérateur, et nous allons étudier le système catalytique composé de peroxyde de méthyléthylcétone couplé avec du naphtéate de cobalt. Le peroxyde de méthyléthylcétone est commercialisé sous le nom de Butanox M50, et nous utiliserons indifféremment ces deux dénominations.

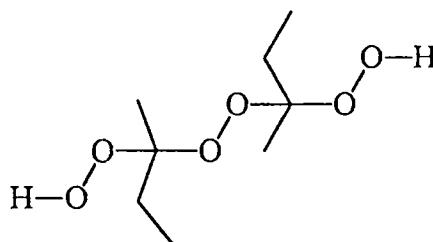


Figure I.2 : Peroxyde de méthyléthylcétone, ou Butanox M50.

Les paramètres caractéristiques associés à la réaction vont tout d'abord être déterminés, puis le système catalytique Butanox M50/naphtéate de cobalt va être étudié en détail, afin de déterminer des gammes de concentrations convenables. Nous étudierons ensuite l'influence de la température ambiante sur la polymérisation et, dans un dernier temps, nous comparerons d'autres catalyseurs au Butanox M50.

I.3.1. Détermination des paramètres influents.

La courbe du suivi de température en fonction du temps est aussi appelée courbe de réactivité [3-5, 8-9]. Sur la courbe de réactivité (Figure I.3), nous déterminons les temps caractéristiques de la polymérisation (pour un système catalytique composé de : 2% de peroxyde couplé à 0,2% d'accélérateur).

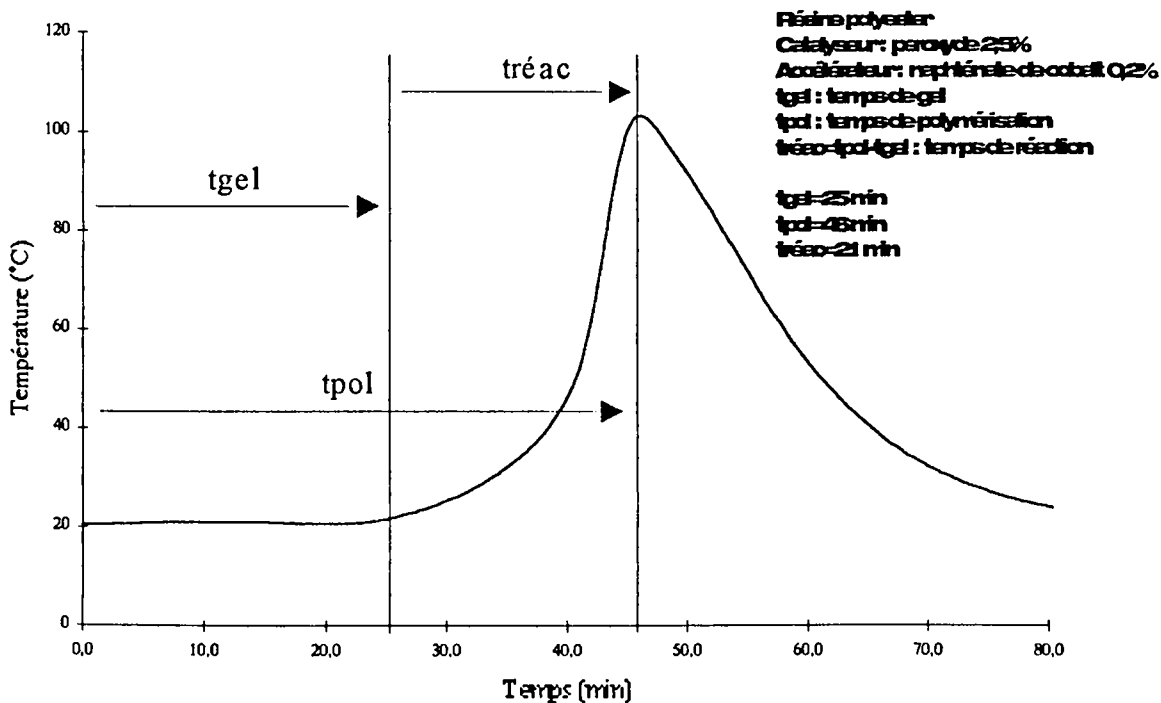


Figure I.3 : Courbe de réactivité obtenue pour un système catalytique Butanox M50 à 2,5% couplé à 0,2% de naphthénate de cobalt.

- temps de gel : temps écoulé entre $t=0$ (ajout du catalyseur) et l'apparition du gel ;
- temps de polymérisation : temps écoulé entre $t=0$ et le temps correspondant au maximum de température ;
- temps de réactivité : différence entre le temps de polymérisation et le temps de gel ;
- pic exotherme : point où la température atteinte est maximale.

Après addition du système catalytique au milieu réactionnel, il y a formation de radicaux libres qui amorcent la polymérisation. Les radicaux libres sont d'abord consommés par les inhibiteurs présents dans la résine. La réaction ne démarre qu'après la consommation de ces inhibiteurs.

Après ce temps de latence, les radicaux libres amorcent la réaction et forment des chaînes plus longues quand les monomères et les molécules de polyesters se greffent par des réactions intra et inter moléculaires. La croissance des radicaux libres est schématisée sur la Figure I.4.

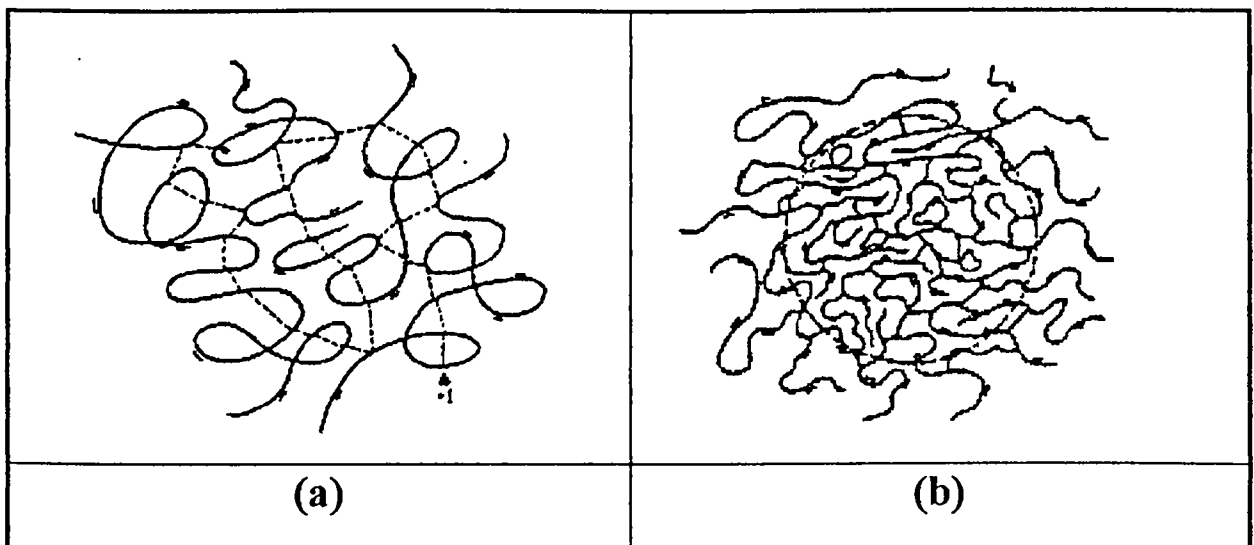


Figure I.4 : Formation de particules de microgels lors de la croissance des radicaux libres : croissances des radicaux libres (a) ; formation des particules de microgels (b).

La résine passe rapidement d'un état liquide à un état de gel. Au fur et à mesure que la réticulation s'opère, la réaction dégage de la chaleur (exothermicité) et le milieu passe d'un état de gel à un état solide dû à la formation d'un réseau tridimensionnel. Il en résulte une limitation des terminaisons, la vitesse de la réaction est accélérée et il y a une forte libération de chaleur qui provoque une augmentation brutale de la température. Ce phénomène est appelé "effet de gel" ou "effet Trommsdorf" [3]. Cet effet est favorable à la cinétique de la réaction, mais si la chaleur ne peut être dissipée, l'accumulation de calories peut provoquer une explosion.

I.3.2. Détermination du temps de gel.

Le temps de polymérisation ainsi que la température du pic exotherme sont directement lus sur la courbe de réactivité.

Quand le temps de gel est atteint, 1 à 2% du polymère ont été réticulés [3].

Pour la détermination du temps de gel d'une résine, un test SPI (Society of Plastics Industry) a été établi [8]. C'est un test de réactivité d'une résine polyester insaturé. Conditionnée à 65,6°C, après l'ajout du catalyseur (1% de peroxyde de benzoyle), la résine est placée dans un tube à essai de 16 mm de diamètre, rempli jusqu'à 7,5 cm de hauteur. Ensuite le tube est mis dans un

bain thermostaté à $82,2^{\circ}\text{C}$, et le temps nécessaire pour que la résine passe de $87,8^{\circ}\text{C}$ est mesuré. Il correspond au temps de gel. Ce test caractérise uniquement la résine.

Pour déterminer le temps de gel pour une résine et pour un système catalytique particulier, deux méthodes sont proposées :

- Test AFNOR [10] : il s'agit de la norme NT T51-512 (ISO 2535) qui permet la mesure du temps de gélification à 25°C . Le mélange de la résine accélérée et catalysée est placé dans un tube à essai de 120 mm de longueur et de 18 mm de diamètre. Le tube est placé dans un bain thermostaté à 25°C . Un dispositif permet de repérer le moment où la viscosité atteint 50 Pa.s. Cette valeur est généralement admise comme correspondant à l'état de gel.
- Le test utilisé pour notre étude permet d'accéder au temps de gel sans viscosimètre [11]. Ce test est utilisé par les polyméristes de la société Akzo. Il est valable pour des températures expérimentales de 20 à 30°C . Le temps de gel correspond à une augmentation de température de 5°C par rapport à la température ambiante.

Le temps de gel pour une résine catalysée par 2% de Butanox M50 et accélérée par 0,2% de naphtéate de cobalt est déterminé sur la Figure I.5.

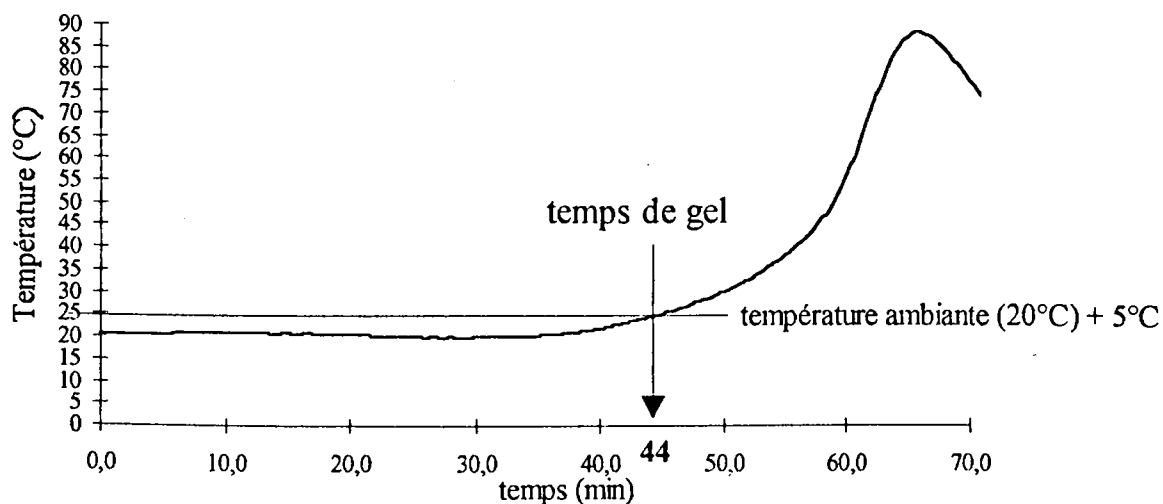


Figure I.5 : Courbe de réactivité obtenue pour un système catalytique Butanox M50 à 2,0% couplé à 0,2% de naphtéate de cobalt. Détermination du temps de gel à 20°C .

Le temps de gel pour cette résine et pour ce système catalytique est de 44 minutes.

- Une autre méthode permettant de déterminer le temps de gel est la spectrophotométrie Infra Rouge (IR). De nombreux travaux utilisent l'IR pour suivre la copolymérisation de résine polyester-styrène, mais la détermination du temps de gel par IR n'est pas décrite.

Le temps de gel est un point très particulier de la courbe de réactivité : la résine passe d'un stade liquide visqueux à un état gélifié. Il y a une augmentation de la réactivité, et nous avons pensé que ce brusque changement de réactivité serait visible sur l'apparition ou la disparition des bandes en IR. Nous avons utilisé l'attribution des bandes décrites par Delahaye et coll. [12].

| Bandes (cm ⁻¹) | Attribution |
|----------------------------|--|
| 762 | polystyrène formation |
| 912 | C=C styrène |
| 982 | C=C polyester |
| 1238 | polystyrène formation |
| 1296 | C=C styrène |
| 1455 | polystyrène formation |
| 1605 | polystyrène formation |
| 1646 | C=C polyester |
| 1730 | C=O fonction carbonyle de l'ester |
| 2855 | -CH ₂ - polystyrène formation |
| 2936 | -CH ₂ - polystyrène formation |
| 3027 | polystyrène formation |

Tableau I-1 : Attribution des pics d'absorption en IR d'après Delahaye et coll. [12].

Pour avoir une analyse quantitative, il faut normaliser les absorbances. Cette normalisation est impérative car l'épaisseur et l'opacité de l'échantillon peuvent varier durant le passage de l'état liquide à l'état solide. Le standard doit avoir une concentration qui n'évolue pas pendant la réaction. Yang et coll. [13-14] proposent la bande à 2942 cm⁻¹, mais cette bande des -CH₂- aliphatiques épaulé une autre bande à 2936 cm⁻¹ (-CH₂- correspondant à la formation de polyester et de polystyrène). La bande sélectionnée pour normaliser les aires est celle correspondant au carbonyle du polyester qui reste inchangée durant la réaction (1730 cm⁻¹). Le taux de conversion est défini par :

$$\alpha = 1 - \frac{\overline{A_t - z}}{\overline{A_0 - z}}$$

Pour les pics dont l'intensité augmente.

$$\alpha = 1 - \frac{\overline{A_0 - z}}{\overline{A_t - z}}$$

Pour les pics dont l'intensité diminue.

A_0 et A_t sont respectivement les absorbances à $t=0$ et à t .

z est la correction qui doit être faite quand il n'y a pas de styrène.

Les bandes étudiées sont figurées en gras dans le Tableau I-1.

Nous avons suivi en IR la polymérisation catalysée par 2% de Butanox M50 et accélérée par 0,2% de naphtéate de cobalt à 20°C. Il y a deux espèces réagissantes dans le système (styrène et fumarate). Nous vérifions que l'évolution des bandes correspondantes donne le même temps de gel. Nous représentons donc le taux de conversion de la double liaison du polyester (1646 cm^{-1}) et de la double liaison du styrène (913 cm^{-1}) en fonction du temps (Figure I.6).

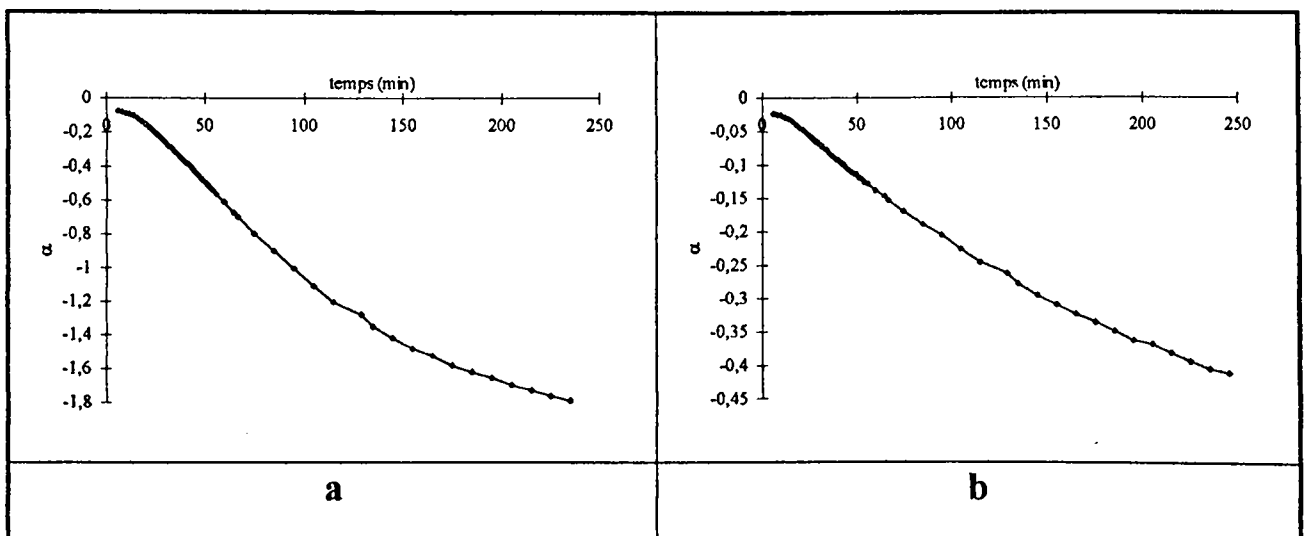


Figure I.6: Taux de conversion correspondant à la consommation de la double liaison du polyester (bande à 1646 cm^{-1}) (a), et à la consommation de la double liaison du styrène (bande à 913 cm^{-1}) (b).

Ces courbes ont l'allure classique de courbes de dosage. L'abscisse correspondant au point d'inflexion de ces courbes donne le temps de gel. Pour le déterminer, il faut dériver les courbes. La courbe dérivée passe par un extremum correspondant au point d'inflexion. Nous pouvons ainsi déterminer le temps de gel (Figure I.7).

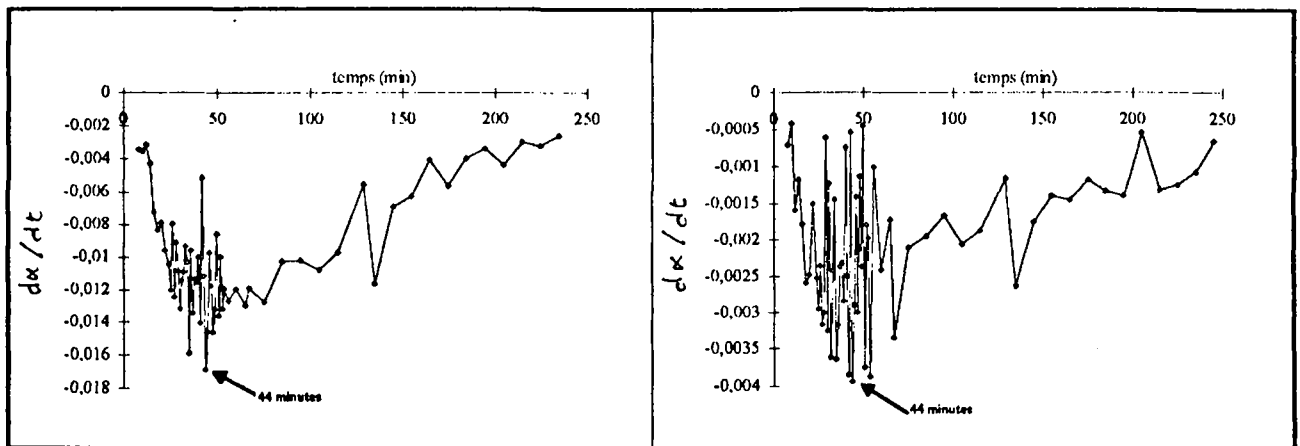


Figure 1.7 : Dérivé du taux de conversion correspondant à la consommation de la double liaison du polyester (bande à 1646 cm^{-1}), et à la consommation de la double liaison du styrène (bande à 913 cm^{-1}).

Les Δt entre deux prises de spectre IR sont de l'ordre de la minute. De ce fait, la dérivée du taux de conversion est en fait une vitesse moyenne ($\Delta\alpha/\Delta t$) éloignée de la valeur instantanée ($d\alpha/dt$) et la courbe oscille. Les deux courbes dérivées passent par un minimum à 44 minutes.

Le temp de gel déterminé par les deux méthodes (courbe de réactivité et spectre IR) est de 44 minutes. La technique IR peut donc être utilisée pour déterminer le temps de gel.

Nous avons donc deux méthodes pour déterminer le temps de gel, mais nous voulons aussi déterminer la température de pic exotherme, ainsi que le temps de polymérisation. De plus nous devons déterminer une centaine de temps de gel, et nous disposons au laboratoire d'une centrale d'acquisition permettant de suivre dix courbes de réactivité, de manière simultanée.

Pour ces raisons, nous déterminerons donc, dans le cadre de notre étude, les temps de gel à partir des courbes de réactivité.

Les différents paramètres caractéristiques de la réaction de polymérisation étant précisés, nous étudierons leur dépendance par rapport au système catalytique.

I.3.3. Etude et optimisation du système catalytique.

Pour déterminer une composition optimale du système catalytique (Butanox M50/naphénate de cobalt), l'influence du taux d'accélérateur et du taux de peroxyde sur les courbes de réactivité va être étudiée.

I.3.3.1. Allure générale des courbes de réactivité.

Les courbes de réactivité de la résine catalysée (gamme de catalyseur allant de 1 à 6% de peroxyde de méthyléthylcétone) et accélérée par le naphénate de cobalt à 0,2% sont présentées (Figure I.8). Cette première série d'expériences, est menée à 20°C.

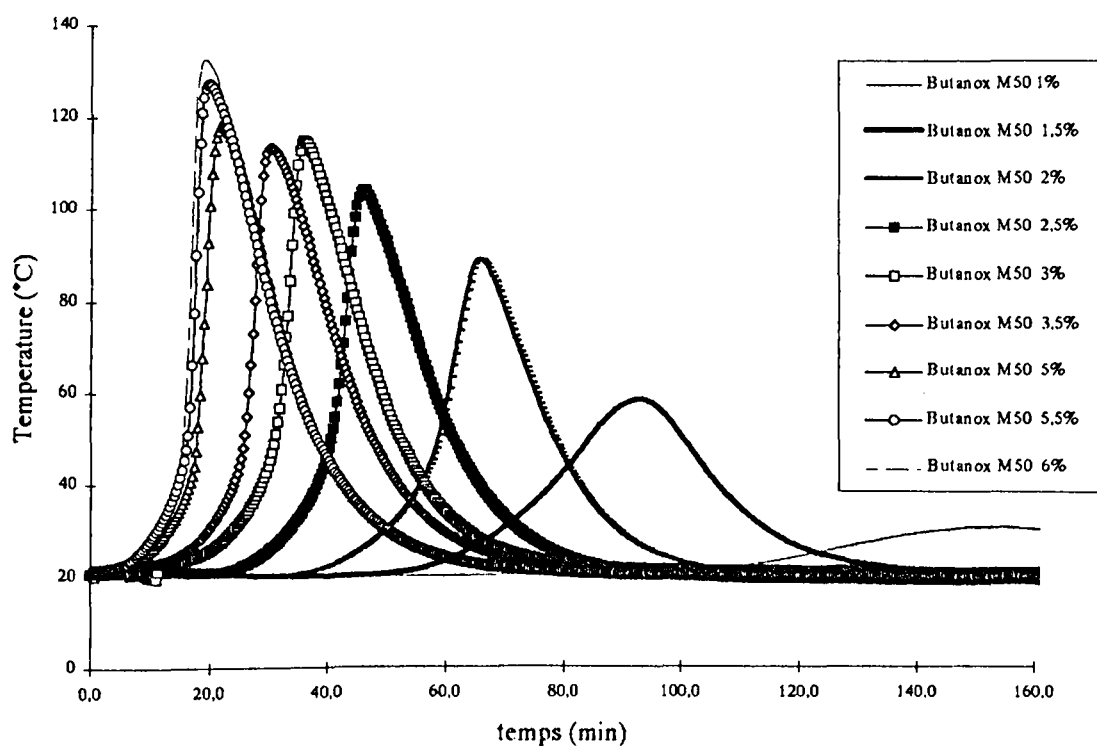


Figure I.8 : Courbes de réactivité (Butanox M50 de 1 à 6% - naphénate de cobalt 0,2%).

Pour déterminer l'influence du taux de catalyseur et du taux d'accélérateur, nous avons fait varier les concentrations respectivement de 1 à 6% (par pas de 0,5 unité) et de 0,1 à 1% (par pas de 0,1 unité).

1.3.3.2. Influences du catalyseur et de l'accélérateur.

Initialement, nous avons comparé l'influence de deux accélérateurs : naphténate de cobalt et octoate de cobalt. Les courbes comparatives du temps de gel et du temps de polymérisation en fonction du temps (sur une gamme de concentration en peroxyde de 1 à 6%) pour les deux accélérateurs sont présentées Figure I.9.

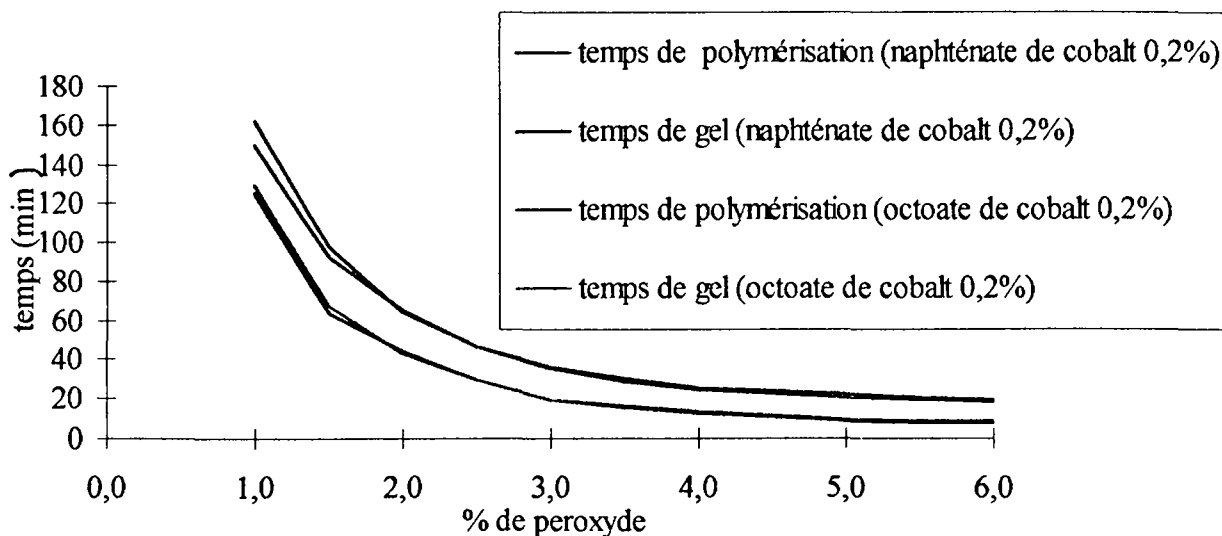


Figure I.9 : Comparaison des courbes de temps gel et de temps de polymérisation en fonction de concentration en catalyseur pour les deux sels de cobalt utilisés à 0,2%.

D'après ces courbes les temps de gel et de polymérisation ne varient que très peu en fonction de l'initiateur choisi. Les courbes étant quasiment confondues, nous allons uniquement présenter l'étude utilisant le naphténate de cobalt, en sachant qu'il pourrait être remplacé par l'octoate de cobalt.

L'évolution des temps de gel en fonction du catalyseur et en fonction du taux d'accélérateur est présentée Figure I.10 et Figure I.11. Ces courbes sont issues des mêmes résultats expérimentaux, mais permettent d'avoir deux approches différentes du système catalytique.

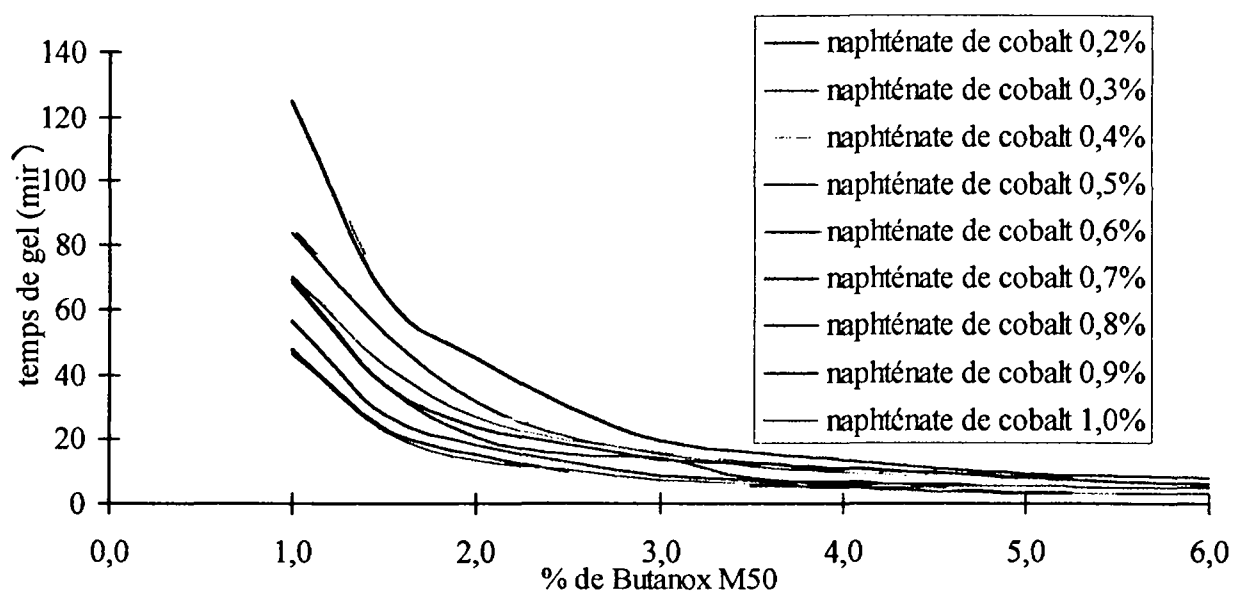


Figure 1.10 : Temps de gel en fonction du taux de peroxyde pour différentes concentrations en accélérateur (naphténate de cobalt).

Quand le taux de catalyseur augmente, le temps de gel diminue. Les différents temps de gel s'échelonnent de quelques minutes à 120 minutes pour le système catalytique le moins concentré. La diminution du temps de gel est fortement marquée quand le taux de peroxyde passe de 1 à 2,5%, puis elle est plus lente quand le taux de peroxyde passe de 3 à 6%.

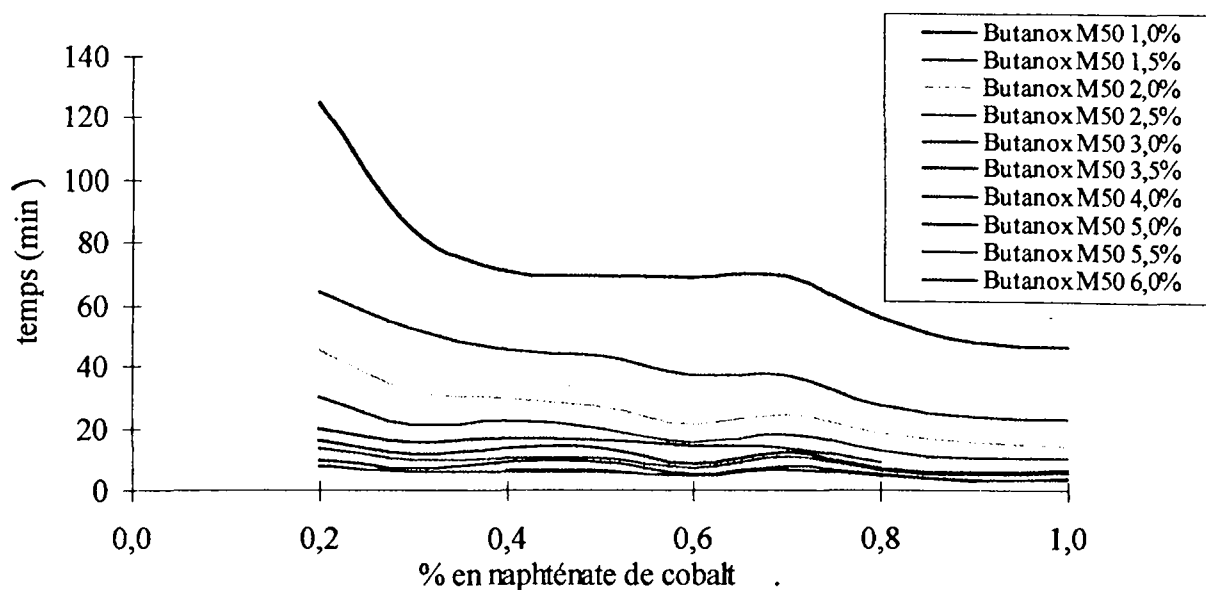


Figure 1.11 : Temps de gel en fonction du taux d'accélérateur pour différents taux de peroxyde (Butanox M50).

Le temps de gel diminue quand le taux d'accélérateur augmente. Cette diminution est plus significative de 0,2 à 0,4% qu'entre 0,5 et 1% où les temps de gels ne décroissent que légèrement. En comparant ces deux séries de courbes, nous voyons que l'influence du taux de peroxyde est plus marquée que celle du taux d'accélérateur sur les temps de gel. Si l'utilisateur veut un temps de gel supérieur à 30 minutes, le système catalytique doit contenir moins de 2,5% en peroxyde. Pour un temps de gel de l'ordre de 120 minutes : 0,2% en accélérateur et 1% de peroxyde.

Sur une courbe en trois dimensions (Figure I.12), nous pouvons représenter les variations du temps de gel en fonction de la concentration en peroxyde et en fonction de la concentration en accélérateur dans le système catalytique.

Les temps de polymérisation en fonction du catalyseur pour différents taux de naphténate de cobalt sont présentés Figure I.13.

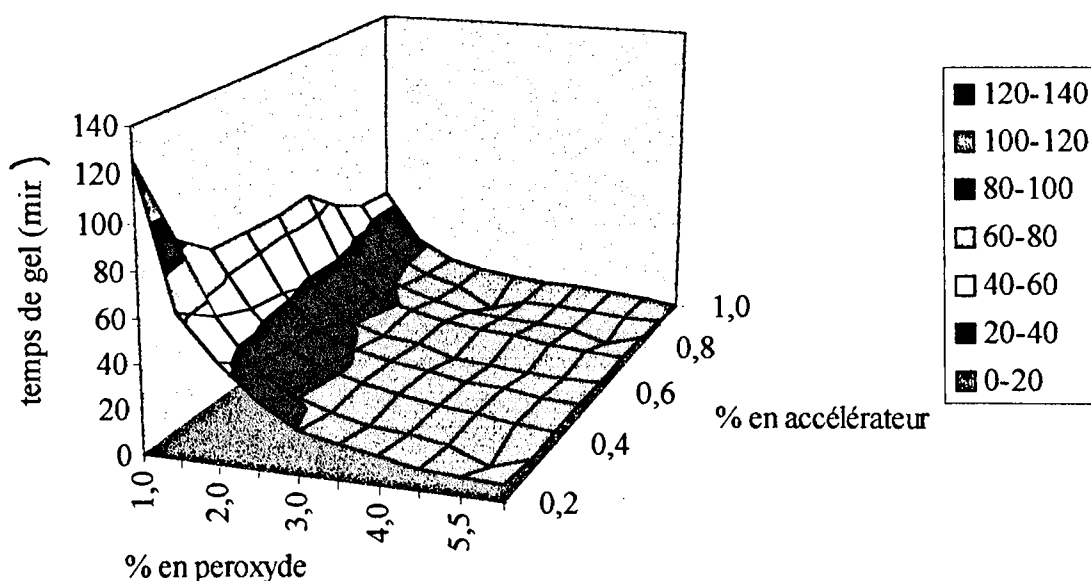


Figure I.12 : Temps de gel en fonction de la concentration en Butanox M50, et en en fonction de la concentration en naphténate de cobalt.

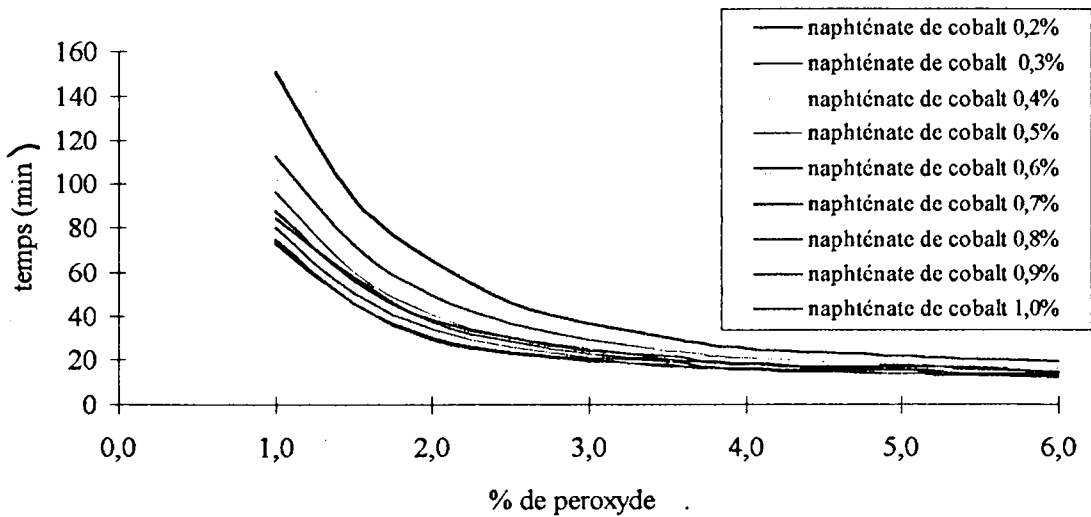


Figure I.13 : Temps de polymérisation en fonction du taux de catalyseur pour différentes concentrations en naphténate de cobalt.

Les temps de polymérisation en fonction du taux de catalyseur évoluent de la même manière que les temps de gel, ils diminuent quand les taux de catalyseur et d'accélérateur (octoate ou naphténate) augmentent. Le décalage de temps entre les deux courbes est situé dans un intervalle de 30 à 50 minutes. La température maximale atteinte par le mélange réactionnel est une donnée fondamentale à connaître pour l'utilisation de la résine. Les températures de pics exothermes en fonction du taux de catalyseur pour différentes concentrations en accélérateur sont présentées sur la Figure I.14.

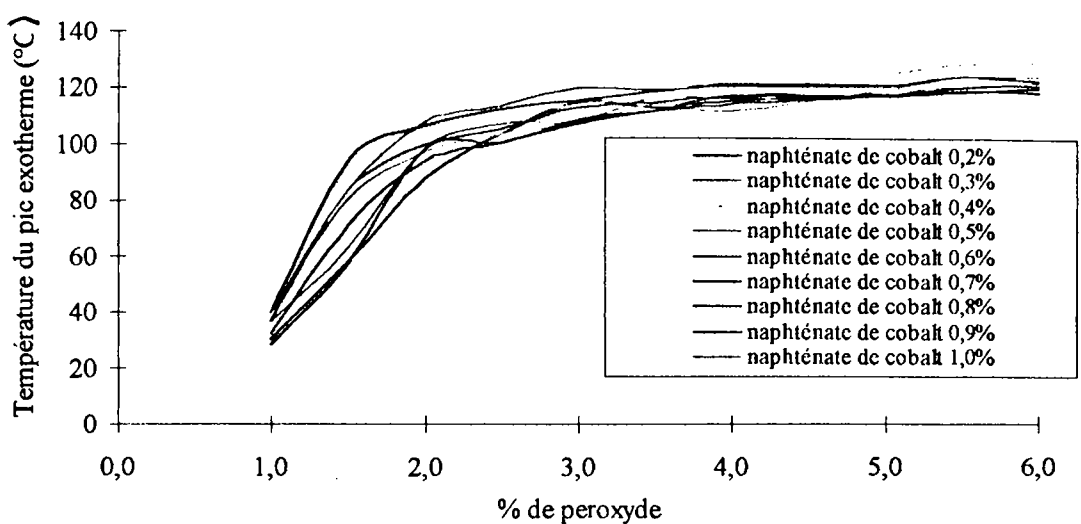


Figure I.14 : Température du pic exotherme en fonction du taux de catalyseur pour différentes concentrations en naphténate de cobalt.

La température du pic exotherme augmente avec le taux de catalyseur et d'accélérateur. Les températures de pics exothermes augmentent fortement quand la concentration en catalyseur passe de 1 à 2,5% puis tendent vers un plateau vers 120°C pour des concentrations comprises entre 3 et 6%. Pour un taux de peroxyde de 1%, quel que soit le taux d'accélérateur employé, la température du pic exotherme n'excède pas les 40°C. Pour ne pas dépasser les 100°C, il faut que le taux de catalyseur soit inférieur à 2,5%.

Ces températures de pics exotherme sont à considérer avec beaucoup de précautions. En effet la dissipation de la chaleur produite par l'exothermicité de la réaction dépend de la géométrie des pots, de la nature du pots la mais aussi de la quantité de résine mise en œuvre. Nous utilisons des béchers en Nalgène, qui sont cylindriques, légèrement coniques, et pour toutes les expériences, la quantité de résine utilisée est la même: 50g.

1.3.3.3. Choix du système catalytique.

Ces données expérimentales nous permettent d'établir un cadre au système catalytique utilisé. Pour avoir un temps de gel supérieur à 20 minutes, le taux de catalyseur doit être compris entre 1 et 2,5% et l'accélérateur peut être modulé de 0,2 à 0,8%.

Le taux de catalyseur habituellement utilisé est de l'ordre de 1 à 3% [5]. Pour augmenter le temps de gel, il faudrait des taux de catalyseur encore plus faibles, mais quand la concentration en catalyseur est trop faible, il y a un risque de sous-polymérisation. En effet, une faible dose d'amorceur provoque la formation de longues chaînes de polystyrène partiellement copolymérisées au polyester insaturé et une important quantité de styrène libre qui n'a pas réagi. Le réseau formé sera très lâche avec une dispersion de styrène [3]. Les taux de conversion, qui seront calculés dans le chapitre suivant, diminuent avec le taux de catalyseur. A l'inverse, si le taux de catalyseur est trop élevé, en plus d'un temps de gel très court, le risque est d'obtenir une sur-polymérisation. Il y a formation de faibles séquences de polystyrène qui, copolymérisées au polyester, conduisent à un réseau tridimensionnel final très dense. Les tensions ainsi créées provoquent des craquelures au niveau du produit final. Nous avons observé ces craquelures pour les systèmes catalytiques trop concentrés.

Il faut donc apporter une restriction supplémentaire : le taux de catalyseur se situe toujours entre 1 et 2,5% mais le taux d'accélérateur n'est correct qu'entre 0,2 à 0,4%. Les températures du pic exotherme n'excèdent alors pas les 110°C. Dans le cadre d'un engainage de câbles électriques,

cette limite est tout à fait satisfaisante car à cette température, les gaines ne sont pas endommagées.

I.3.4. Influence de la température.

La plupart des entreprises de transformation des résines polyesters insaturés ne disposent pas d'atelier climatisé et la température ambiante joue donc un rôle important, voire déterminant, dans la mise en œuvre des résines [8].

Si la mise en œuvre de la résine se fait en extérieur, comme c'est le cas pour l'engainage de câbles électriques sur les réseaux routiers, les fluctuations de températures suivant la saison peuvent être encore plus importantes.

Il s'avère que le contrôle de la température, est indispensable pour la réalisation d'un bon matériau. Ainsi, pour une utilisation uniforme de la résine, il est nécessaire d'adapter le système catalytique à la température ambiante.

Pour une variation de 10°C (20 à 30°C), le temps de gel diminue de 100 minutes pour un taux de peroxyde de 1% et seulement de 50 minutes pour un taux de peroxyde de 3% (Figure I.15).

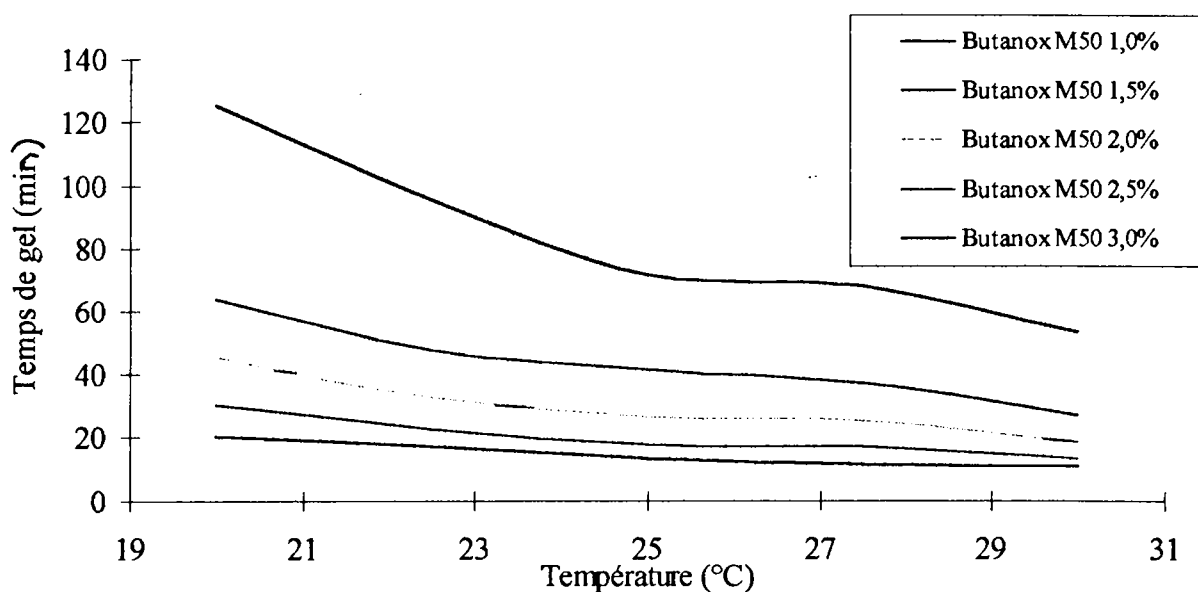


Figure 1.15 : Temps de polymérisation en fonction de la température (système catalytique : peroxyde - naphtéate de cobalt 0,2%).

Quand la température s'élève de 20°C à 30°C, la température du pic exotherme, pour 1% de catalyseur, passe de 30 à 60°C et de 60 à 100°C pour 2% de catalyseur (Figure 1.16). Pour des concentrations en peroxyde supérieures à 2% l'augmentation de la température du pic exotherme est moins marquée.

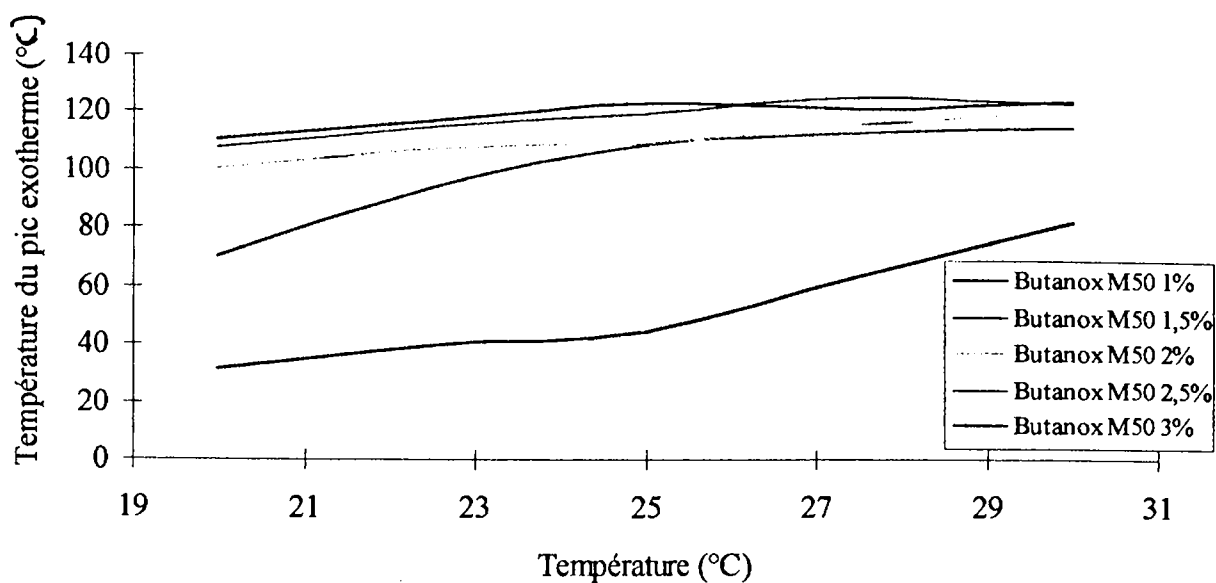


Figure 1.16 : Température du pic exotherme en fonction de la température ambiante (système catalytique : peroxyde - naphtéate de cobalt 0,2%).

Pour un système catalytique donné, le temps de gel dépend fortement de la température ambiante. L'utilisateur, devra, à partir du temps de gel qu'il se fixera et de la température ambiante, adapter son dosage catalytique. Les abaques ainsi réalisés en fonction de la température ambiante et du système catalytique représentent un outil nécessaire à l'utilisateur ne possédant pas de salle climatisée. Ces courbes lui permettent de garder un temps de gel constant quelle que soit la température extérieure, et d'assurer de ce fait une mise en œuvre uniforme.

I.3.5. Etude de différents catalyseurs.

Après avoir optimisé un système catalytique, nous avons testé différents peroxydes commerciaux. De nombreux peroxydes sont commercialisés, et chaque groupe de peroxydes, a ses applications propres. Nous allons en étudier trois dans la gamme de concentrations définie préalablement. Les courbes de réactivité de trois peroxydes sont présentées Figure I.17, Figure I.18 et Figure I.19. Les expériences sont menées à 20°C. Le Trigonox 44B (Figure I.17) est un peroxyde d'acétylacétone, et le Cyclonox LNC un peroxyde de cyclohexanone. Ces deux peroxydes sont commercialisés par la société Akzo. Pour ces peroxydes, l'accélérateur généralement utilisé est un sel de cobalt. Le peroxyde de benzoyle (Lucidol CH-50X) est couplé avec des amines aromatiques tertiaires.

Le Trigonox 44B et le Cyclonox LNC sont des peroxydes de cétone qui permettent dans des mêmes conditions opératoires d'avoir une différence marquée au niveau des courbes de réactivité (Figure I.17 Figure I.18). Ces différentes propriétés caractéristiques orientent le choix de l'opérateur suivant l'utilisation désirée.

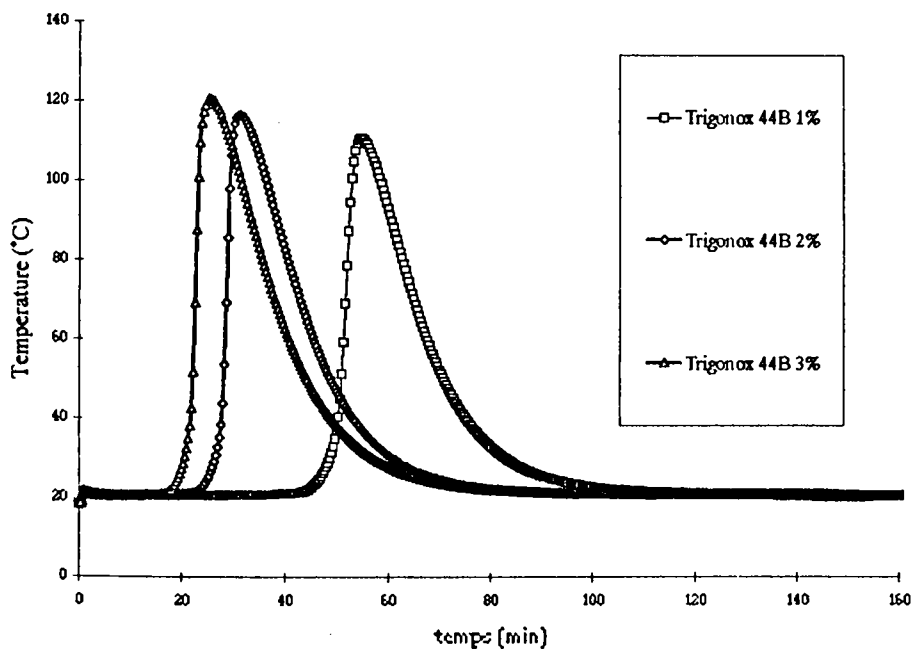


Figure I.17 : Courbes de réactivité pour un système catalytique Trigonox 44B / naphthénate de cobalt 0,2%.

Quand le Trigonox 44B est l'initiateur, les temps de gel sont plus courts que ceux obtenus avec le Butanox M50. De plus la température du pic exotherme est plus élevée (Tableau I-2 et Tableau I-3). Pour 2 et 3% de peroxyde, les différences sont moins marquées que pour 1%.

Une comparaison entre le Cyclonox LNC et le Butanox M50 (Figure I.18) montre que pour le Cyclonox, les temps de gel sont plus longs. D'autre part, et les températures maximales atteintes sont moins élevées (Tableau I-2 et Tableau I-3).

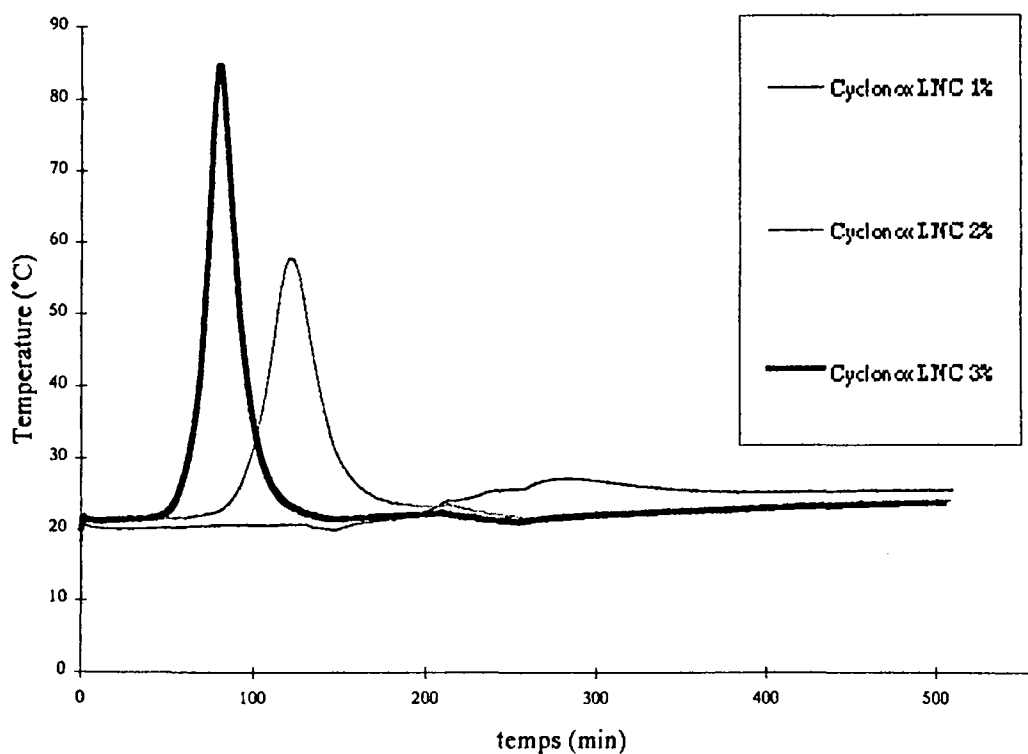


Figure I.18 : Courbes de réactivité pour un système catalytique Cyclonox LNC / naphténate de cobalt 0,2%.

Une lecture des courbes de réactivité, pour un système catalytique Lucidol CH-50X (peroxyde de benzoyle) couplé à la diéthyl-aniline (Figure I.19), montre que les temps de gel sont beaucoup plus longs comparés à ceux obtenus avec les autres peroxydes.

La nature de l'accélérateur a une influence importante sur les temps de gel. Cela permet donc d'envisager différentes applications [15] :

- N, N'-diéthylaniline : temps de gel long ;
- N, N'-diméthylaniline : temps de gel moyen ;
- N,N'-diméthylpara toluidine : temps de gel très court.

Ces indications sont en accord avec les résultats que nous avons obtenus pour l'utilisation du Lucidol CH-50X couplé à 0,2% de diéthyl-aniline (Figure I.19). En effet le temps de gel est de 120 minutes (3% de Lucidol CH-50X), et il est supérieur à 5 heures pour 1% de peroxyde.

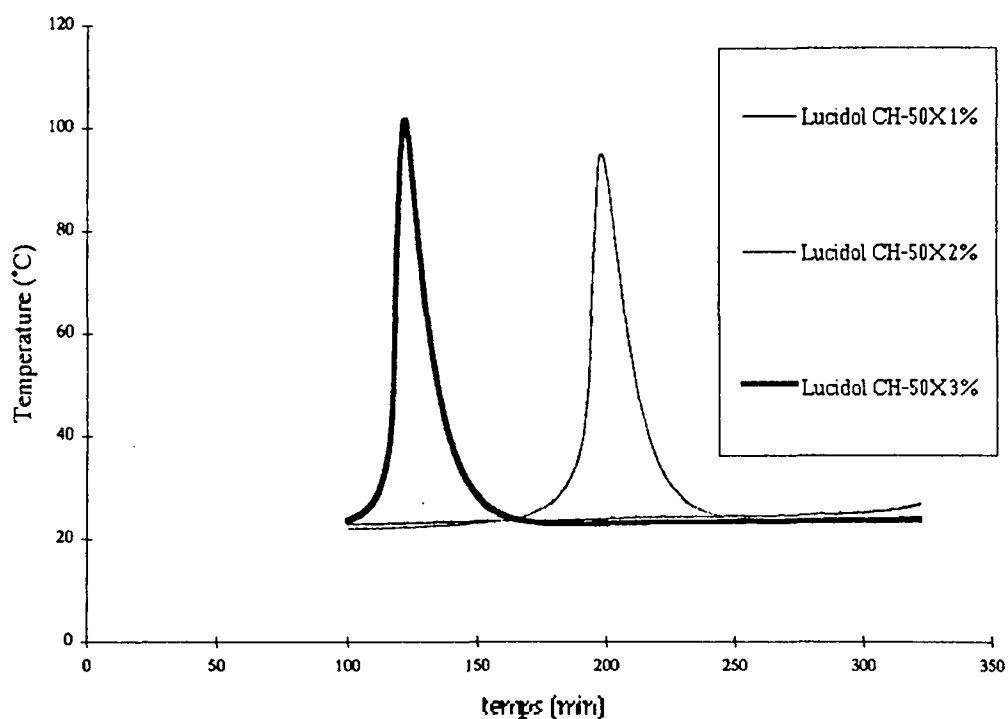


Figure I.19 : Courbes de réactivité pour un système catalytique Lucidol CH-50X / diéthyl-aniline 0,2%.

Les temps gel et les températures de pic exotherme des différentes courbes de réactivité sont présentés dans les tableaux suivants.

| | Temps de gel (min.). Concentration en peroxyde 1% | Temps de gel (min.). Concentration en peroxyde 2% | Temps de gel (min.). Concentration en peroxyde 3% |
|----------------|---|---|---|
| Trigonox 44B | 47 | 25 | 19 |
| Butanox M50 | 125 | 45 | 20 |
| Cyclonox LNC | 234 | 90 | 56 |
| Lucidol CH-50X | 298 | 171 | 105 |

Tableau I-2 : Tableau récapitulatif des temps de gel déterminés pour différents peroxydes commerciaux couplés à 0,2% d'accélérateurs (naphtéate de cobalt ou diéthyl-aniline). Les polymérisations sont menées à 20°C.

| | Température du pic exotherme (°C). Concentration en peroxyde 1% | Température du pic exotherme (°C). Concentration en peroxyde 2% | Température du pic exotherme (°C). Concentration en peroxyde 3% |
|----------------|--|--|--|
| Trigonox 44B | 109 | 115 | 119 |
| Butanox M50 | 30 | 88 | 114 |
| Cyclonox LNC | 27 | 57 | 84 |
| Lucidol CH-50X | 26 | 95 | 101 |

Tableau I-3 : Tableau récapitulatif des températures de pic exotherme déterminées pour différents peroxydes commerciaux couplés à 0,2% d'accélérateurs (naphtéate de cobalt ou diéthyl-aniline). Les polymérisations sont menées à 20°C.

Suivant l'application, l'utilisation de différents peroxydes peut être envisagée. Si le peroxyde de méthyléthylcétone est un peroxyde trop réactif, la température au centre du réacteur va être trop forte et provoquer des craquelures dans le matériau. Il faut donc utiliser un peroxyde moins réactif comme le Cyclonox LNC. L'utilisateur peut donc réduire progressivement et à volonté la température du pic exotherme ainsi que le temps de gel, en fonction de l'utilisation envisagée.

Nous voyons donc que pour une même gamme de concentrations en catalyseur et en accélérateur la réactivité du système catalytique peut fortement varier suivant le couple catalytique sélectionné et plus particulièrement suivant le peroxyde choisi.

De nombreux autres peroxydes sont commercialisés. Certains d'entre eux sont des mélanges de peroxyde, comme le Trigonox 71 commercialisé par la société Akzo qui est un mélange de tert-Butyl hydroperoxyde, de peroxyde d'éthylisobutylcétone, et de peroxyde de méthyléthylcétone.

L'utilisateur peut donc moduler finement le choix du système catalytique, en fonction des temps de gel et des températures de pic exotherme qu'il s'est fixé.

A cette large variété de peroxyde, il est envisageable aussi d'utiliser un mélange d'accélérateur.

I.4. Conclusions.

Nous avons voulu dans cette première partie déterminer les taux d'initiateur et d'accélérateur composant le système catalytique.

Pour satisfaire à des impératifs opératoires, l'étude du système catalytique est nécessaire. Pour définir la composition en peroxyde, et en accélérateur de notre système catalytique nous nous avons étudié deux paramètres qui, pour les engainages de câbles électriques que nous envisageons, sont des paramètres primordiaux : le temps de gel et la température du sommet du pic exotherme. Nous avons donc étudié l'influence de la concentration en peroxyde de méthyléthylcétone et de la concentration en naphtéate de cobalt sur ces deux paramètres.

Les courbes de réactivité ont été déterminées, pour des concentrations en peroxyde de 1 à 6%, et des concentrations en naphtéate de cobalt allant de 0,2 à 1%.

Les temps de gel ont été déterminés à partir des courbes de réactivité, mais nous avons montré qu'il était possible de les déterminer en spectrophotométrie Infra Rouge.

Les concentrations du système catalytique que nous avons retenues pour initier la copolymérisation sont : le Butanox M50 (peroxyde de méthyléthylcétone) à 1 ou 2% couplé au naphtéate ou octoate de cobalt à 0,2%.

- pour un système 2%/0,2% le temps de gel est de 44 minutes et la température du pic exotherme est de 100°C ;
- pour un système 1%/0,2%, le temps de gel est de 125 minutes et la température du pic exotherme est de 30°C.

Ces temps de gel permettent d'obtenir un temps de mise en œuvre suffisant. De plus, les températures maximales atteintes sont sous le seuil de tolérance pour l'application d'engainage de câbles électriques.

Nous avons vu qu'il est possible de moduler les concentrations en catalyseur et en accélérateur pour accéder à une large fourchette de temps de gel et de température de pic exotherme. Les courbes de réactivité obtenues sur la gamme de concentrations en peroxyde et en accélérateur peuvent donc servir d'abaques aux utilisateurs de cette résine, qui ont ainsi la possibilité d'adapter en quelques essais un système catalytique convenable pour l'application désirée.

L'étude de la température montre que les temps de gel et la température du pic exotherme peuvent subir de fortes variations en fonction de la température de mise en œuvre de la résine.

D'autres peroxydes ont été étudiés. Les résultats montrent que suivant les contraintes opératoires, qui lui sont imposées, l'opérateur dispose d'un grand nombre de peroxydes commerciaux permettant de moduler à volonté, les temps de gel et les températures de pics exotherme.

1. CAROTHERS W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548 (1929).
2. ELLIS. C., US patent, 21-05-1936, **2,195,632** (1940).
3. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol **11, 12 et 15**, 2nd Ed., Wiley-Interscience Publication, John WILEY & Sons, New York (1987).
4. NORSOLOR/GROUPE CDF CHIMIE, "Les polyesters insaturés", Techno-Nathan, Paris (1988).
5. MARECHAL E., ARLAUD P., CANARD P., "Techniques de l'ingénieur", **J3, AM2** (1996).
6. AUBINEAU C., AUDEBERT R., "Les polymères organiques", 1^{ère} Ed., Presses Universitaires de France, Paris (1974).
7. YANG Y. S., LEE L. J., *Polymer*, **29**, 1793-1800 (1988).
8. SAKKAS D., ABADIE M. J. M., *Composites*, **6**, 65-71 (1990).
9. SAKKAS D., ABADIE M. J. M., *Caoutchoucs et Plastiques*, **701**, 75-77 (1990).
10. Norme AFNOR NF T 51-512, "Résines de polyesters non saturés, Mesure de la durée de gélification à 25°C".
11. Société AKZO, communication interne.
12. DELAHAYE N., MARAIS S., SAITER J. M., METAYER M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 695-703 (1998).
13. YANG Y. S., LEE L. J., *Polym. Proc. Eng.*, **5**, 327-356 (1987).
14. YANG Y. S., LEE L. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1325-1342 (1988).
15. Fiches descriptives des accélérateurs et catalyseurs commercialisés par la société Akzo Nobel Chemical.

Partie II :

*ETUDE DE LA COPOLYMERISATION
PAR ANALYSE ENTHALPIQUE
DIFFERENTIELLE*

II. Etude de la copolymérisation du système polyester insaturé-styrène par analyse enthalpique différentielle (AED).

Dans cette partie, nous faisons une étude enthalpique de la copolymérisation du système polyester insaturé - styrène, la réaction étant initiée par le système catalytique déterminé dans la partie précédente.

Nous verrons que l'analyse enthalpique différentielle est une méthode de choix largement utilisée pour l'étude des matériaux thermodurcissables.

Cette étude permet de connaître les caractéristiques thermodynamiques de la réaction, et les taux de conversion atteints lors de la polymérisation.

Différents modèles cinétiques pour la copolymérisation sont décrits dans la littérature, nous les détaillerons et nous les utiliserons pour déterminer les paramètres cinétiques associés à la réaction.

II.1. Objectifs de l'étude.

La copolymérisation des résines maléofumariques avec le styrène a été largement étudiée. L'analyse du polymère réticulé (tridimensionnel) n'est pas aisée du fait de l'insolubilité et de l'infusibilité des produits. De nombreuses techniques, comme la conductivité électrique [1-2], la viscosimétrie [3], la résonance magnétique nucléaire (RMN) [4], la spectrophotométrie infra-rouge [5-7] et la mesure des propriétés mécaniques [8] ont été utilisées. Nous avons quant à nous, utilisé l'analyse enthalpique différentielle (AED). Cette technique permet d'atteindre des informations tant qualitatives que quantitatives sur le processus de polymérisation des résines thermodurcissables.

Les résines polyesters insaturés sont utilisées de manière industrielle dans de nombreux domaines. Ces résines peu coûteuses présentent de nombreux avantages (basse ou haute densité, excellentes propriétés mécaniques). En y incorporant des additifs (liants, charges, épaississants), ces résines sont utilisées en tant que matériaux pré-imprégnés. Deux familles de moulage ont été mises au point dans ce but : les composés de moulage en masse pâteuse ("Bulk Molding Compound" ou BMC, et "Dough Molding Compound" ou DMC), et les composés sous forme de feuillets pré-imprégnés ("Sheet Molding Compounds" : SMC). Durant les vingt dernières années, les études enthalpiques différentielles se sont portées sur les polyesters adaptés aux procédés SMC ou BMC. De nombreuses publications sont consacrées aux effets de pression, de température et les effets de différents additifs sur la cinétique de polymérisation des résines polyester [9, 10].

Nous étudions en AED la copolymérisation de la résine polyester avec le styrène, en utilisant les systèmes catalytiques décrits dans la première partie. Les différentes mesures enthalpiques permettent de déterminer les taux de conversion en fonction du temps et de la température ainsi que les vitesses de réaction et les paramètres cinétiques associés.

II.2. Etude bibliographique.

- Horie et coll. ont mené des études calorimétriques concernant les réactions de polymérisation de résines époxy avec des amines [11] et les réactions de polyaddition entre une résine maléofumarate et du styrène [12]. L'étude de la polymérisation entre la résine polyester et le styrène menée en mode isotherme permet de suivre la vitesse de réaction en fonction du taux de conversion. La vitesse de réaction est accélérée de 10 à 50 fois par rapport à la polymérisation du styrène en présence d'un polyester saturé du fait de l'effet de gel. Cette autoaccélération est d'autant plus prononcée que la densité de réticulation est forte et que la température est faible. Les réactions de propagation et de terminaison lors de la polymérisation sont très rapidement contrôlées par la diffusion des espèces.
- Kamal et Sourour ont étudié en AED les caractéristiques thermiques et cinétiques de polymérisation de résines thermodurcissables [13-16]. Des modèles mathématiques sont proposés pour la cinétique de réticulation des résines polyester insaturé et des résines époxy. Il s'agit de modèles semi-empiriques basés sur un mécanisme autocatalytique. Ces modèles se distinguent d'autres modèles cinétiques d'ordre n proposés jusqu'alors. En effet, ces derniers ne sont pas satisfaisants car ils ne prévoient pas le maximum observé expérimentalement sur les courbes de vitesse. Il en est de même pour les points d'inflexion observés sur les courbes expérimentales de taux de conversion [14, 17-18] qui ne sont pas prévus par ces modèles cinétiques d'ordre n .

L'équation cinétique proposée par les auteurs est de la forme :

$$d\alpha/dt = k \alpha^m (1-\alpha)^n, \quad \text{Equation II-1}$$

Les paramètres m et n sont des constantes indépendantes de la température. L'ordre global de la réaction est : $m+n=2$;

k est la constante de vitesse ;

α est le taux de conversion.

Les données expérimentales sont mathématiquement corrélées avec l'équation proposée, ce qui permet d'atteindre m , n et k .

Connaissant k , l'énergie d'activation de la réaction de copolymérisation est calculée en supposant la loi d'Arrhénius (Equation II-2) :

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT), \quad \text{Equation II-2}$$

k_0 est la constante de vitesse à 0 K ;

E_a est l'énergie d'activation ;

R est la constante des gaz parfaits ;

T est la température de réaction (K).

- Pusatcioglu et coll. [18] se basent sur l'Equation II-1, pour étudier un système polyester insaturé - styrène. Les auteurs précisent que la chaleur dégagée lors de la polymérisation provient de plusieurs réactions : styrène-doubles liaisons du polyester, et décomposition du peroxyde. La chaleur dégagée par cette dernière peut être négligée par rapport à la chaleur issue de la copolymérisation. Le taux de conversion est défini par :

$$\alpha = \Delta H_{\text{iso}}(t) / (\Delta H_{\text{iso}} + \Delta H_{\text{res}})$$

$\Delta H_{\text{iso}}(t)$: Enthalpie de la réaction mesurée pendant l'isotherme à un temps t ;

ΔH_{iso} : Enthalpie de la réaction mesurée sur toute la durée de l'isotherme ;

ΔH_{res} : Enthalpie de la réaction durant le passage en montée de température contrôlée.

- Kubota [19] étudie l'influence des agents de réticulation, de la pression, d'additifs thermoplastiques (inertes chimiquement), et des charges contenues dans les SMC et BMC sur la réaction de polymérisation. L'augmentation de pression permet d'améliorer la cinétique et les propriétés mécaniques des matériaux, alors que la présence d'additifs et de charges augmente la durée du cycle réactionnel.

- Ryan et Dutta [20] proposent une méthode rapide d'estimation des paramètres cinétiques et l'appliquent pour l'étude de la polymérisation de résines époxy avec des amines aromatiques. Les auteurs précisent que cette méthode est applicable aux polymérisations qui suivent un schéma autocatalytique mis en équation (Equation II-3) par Kamal et Sourour [15, 16] :

$$\dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n$$

Equation II-3

De l'Equation II-3 les auteurs déduisent :

$$m = \frac{\ln \left(\frac{\left(\frac{\dot{\alpha}}{(1-\alpha)^n} - k_1 \right)}{k_2} \right)}{\ln \alpha}$$

Equation II-4

Au point correspondant au maximum de vitesse, la dérivé seconde est nulle :

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dt^2} \right) = 0$$

Equation II-5

En appliquant cette condition à l'Equation II-3, on obtient :

$$nk_1 \alpha_p^{1-m} + k_2(m+n)\alpha_p - mk_2 = 0$$

Equation II-6

L'ordre global $m+n$ de la réaction étant égal à 2, l'Equation II-6 devient :

$$k_2 = \frac{(2-m)k_1\alpha_p^{1-m}}{m-2\alpha_p}$$

Equation II-7

En exprimant l'Equation II-4 au maximum de vitesse et en remplaçant k par sa valeur en fonction de m , les auteurs établissent l'Equation II-8.

$$m = \frac{\ln \left[\frac{\left(\frac{\dot{\alpha}_p}{(1 - \alpha_p)^{2-m}} - k_1 \right)}{\left(\frac{(2-m)k_1 \alpha_p^{1-m}}{m - 2\alpha_p} \right)} \right]}{\ln \alpha_p} \quad \text{Equation II-8}$$

$\dot{\alpha}_p$ est la vitesse maximale observée expérimentalement ;

α_p est le taux de conversion correspondant à cette vitesse ;

$m+n=2$, m et n étant les ordres partiels de réaction ;

k_1 est la vitesse à $t=0$, déterminée directement à partir du thermogramme du passage isotherme ;

k_2 est la constante de vitesse.

En remplaçant les valeurs expérimentales dans l'Equation II-8, le paramètre m est déterminé. La constante de vitesse k , et les paramètres cinétiques sont déduits respectivement de l'Equation II-7 et de l'Equation II-2. Cette méthode permet donc une estimation rapide des paramètres cinétiques, en utilisant un seul point caractéristique de la réaction qui est le point correspondant à la vitesse maximale alors que les autres méthodes, utilisant le même modèle cinétique nécessitent la connaissance de la vitesse de réaction en chaque point du thermogramme. Cette méthode sera utilisée lors de notre étude.

- De la même manière, Lam [21] décrit en utilisant l'Equation II-1 une méthode simple pour obtenir une estimation de la vitesse maximale (V_{max}) et du temps (t_{max}) correspondant à cette vitesse :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{max} = k \left(\frac{m}{2} \right)^m \left(\frac{n}{2} \right)^n \quad \text{Equation II-9}$$

$$t_{max} = [k_0(n-1)]^{-1} (m/n)^{n-1} \exp(-E_a/RT) \quad \text{Equation II-10}$$

Lam et coll. [22] proposent une optimisation du modèle conventionnel de Kamal et Sourour [13-16]. Dans les modèles cinétiques autocatalytiques conventionnels, il est admis que la conversion finale est de 100%. Pourtant Horie et coll. [12] précisent que la conversion finale durant un passage isotherme décroît quand la densité de réticulation du réseau augmente. Lee et Han [23-25] confirment qu'il est pratiquement impossible d'obtenir une conversion de 100% car la vitesse de réaction est très rapidement contrôlée par la diffusion durant la copolymérisation. Les auteurs définissent la conversion totale et finale α_u :

$$\alpha_u = \Delta H_{iso} / (\Delta H_{iso} + \Delta H_{res})$$

Le taux de conversion de 100% considéré conventionnellement est remplacé par α_u et l'Equation II-1 devient :

$$d\alpha/dt = k \alpha^m (\alpha_u - \alpha)^n$$

Les paramètres cinétiques obtenus par ce modèle amélioré sont légèrement modifiés par rapport au modèle conventionnel.

- Lee et coll. [26] étudient les courbes de vitesses et les taux de conversion en mode isotherme en faisant varier le rapport molaire entre le styrène et le polyester insaturé de 2/1 à 20/1. Pour une résine SMC avec un rapport styrène-polyester classique (2/1), la vitesse de la réaction augmente très rapidement jusqu'à atteindre un maximum. Ce sont les doubles liaisons du polyester qui réagissent avec le styrène ou avec d'autres insaturations du polyester. Un réseau tridimensionnel se forme au tout début de la copolymérisation, et la majeure partie de la réaction a lieu après le point de gel (ce réseau tridimensionnel ne se forme pas lors de la polymérisation du styrène pur). La vitesse de la réaction est de ce fait rapidement contrôlée par la diffusion. Si le rapport styrène polyester est augmenté, une deuxième réaction concomitante est observée sur les thermogrammes. Cette réaction coexistant avec la copolymérisation est l'homopolymérisation du styrène [27]. Plus le rapport styrène-polyester augmente, plus le profil de la vitesse ressemble à celui du styrène pur. Le réseau tridimensionnel est moins dense, et le taux de conversion approche les 100%. Plus le degré de réticulation est élevé, plus la réactivité résiduelle observée est grande et de ce fait pour une même température d'isotherme, le taux de conversion atteint est d'autant plus fort que le rapport styrène-polyester est élevé. Huang et Chen [28-30] étudient en AED et en IR l'effet de

la composition en monomère lors de la polymérisation à basse et à haute température. Des polyesters ayant des nombres moyens d'insaturation différents sont testés. Pour une résine ayant un nombre moyen d'insaturation de 4,16, à 40°C pour de forts rapports styrène/doubles liaisons du polyester, les auteurs observent également sur les courbes enthalpiques différentielles un épaulement. Cet épaulement peut être dû au greffage de monomères styréniques sur des doubles liaisons du polyester à l'intérieur des particules de microgel. Pour une résine ayant un nombre moyen d'insaturation de 6,82, à 40°C l'épaulement n'apparaît plus, la densité de réticulation est plus forte et les molécules de styrène ne peuvent plus diffuser dans les structures de microgel. Lee et coll. [31] proposent un modèle de copolymérisation radicalaire permettant de suivre la vitesse de réaction ainsi que les taux de conversion du styrène et du polyester insaturé. Ce modèle complexe tient compte de la diffusion des espèces et s'appuie sur le modèle classique de la polymérisation radicalaire. Les auteurs précisent que ce modèle est en accord avec ceux proposés précédemment. Les nombreux paramètres de ce modèle sont déterminés à partir des résultats expérimentaux (AED, IR-TF). Le système étudié est classique : styrène-polyester, initié par différents peroxydes. L'étude comparée du taux de conversion du polyester et du styrène montre qu'à 30°C comme à 60°C, le taux de conversion du polyester est meilleur que celui du styrène [31]. A 30°C cette différence en faveur du taux de conversion du polyester est plus marquée qu'à 60°C. Les auteurs remarquent que pour des faibles taux de conversion la réaction due à la double liaison du polyester est plus favorable que la réaction due au styrène, ceci étant une conséquence de la cyclisation intramoléculaire des polyesters. Pour de plus forts taux de conversion, la réaction des monomères styréniques est plus favorable du fait de leur meilleure diffusion dans le réseau.

- Lee et Yang [32] utilisent la microscopie électronique à balayage pour étudier la taille et la structure des microgels formés lors de la polymérisation d'une résine polyester avec du styrène. Ces structures dépendent de la concentration en styrène et de la composition du polyester. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de la réaction dépend fortement de la structure de ces microgels. La polymérisation terminée, plusieurs structures morphologiques sont possibles (Figure II.1).

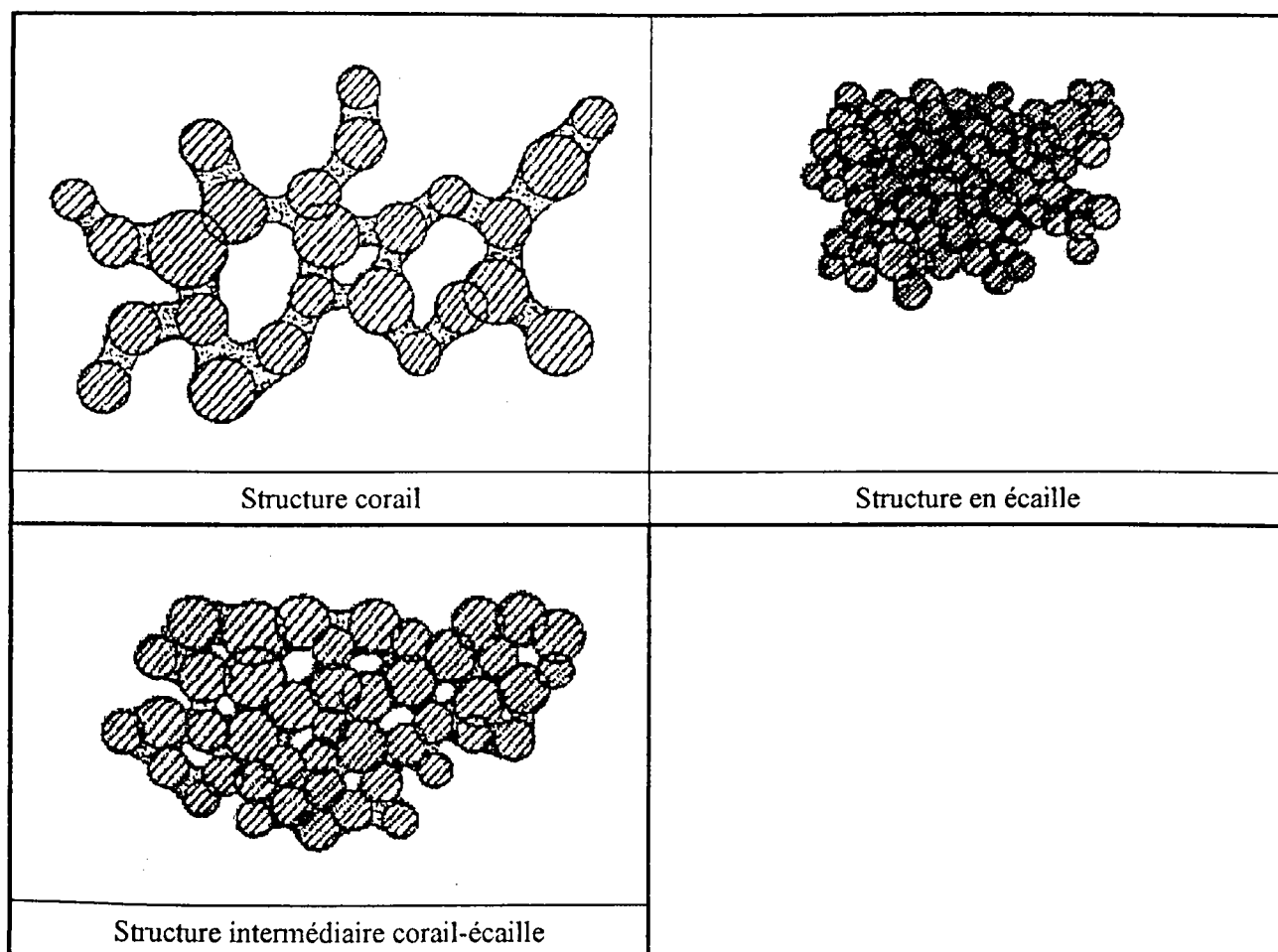


Figure II.1: Différentes morphologies des microgels formés lors de la polymérisation.

Pour de fortes concentrations en styrène, les microgels formés sont présents en faibles concentrations et ils sont reliés entre eux par des ponts de styrène. Ils peuvent être comparés à une structure dite "corail". Dans le cas où la concentration en styrène est faible, les microgels formés sont proches et tendent à se recouvrir pour donner une structure de type "écaille". De nombreuses doubles liaisons du polyester ainsi que des monomères styréniques peuvent alors être piégés dans le microgel sans réagir par la suite. Les taux de conversion augmentent avec le rapport molaire styrène/polyester, sans pour autant atteindre 100% de conversion après un passage isotherme.

II.3. Résultats et discussion.

Nous allons présenter maintenant les résultats de l'étude enthalpique de la copolymérisation. Les systèmes catalytiques mis au point au chapitre I sont utilisés.

Deux méthodes sont généralement employées pour la polymérisation des résines polyesters insaturés :

- catalyseur à haute température ;
- couple catalyseur-accélérateur.

Nous avons donc mené deux études :

- peroxyde couplé à l'accélérateur : Butanox M50 à 1 ou 2% couplé au naphténate de cobalt à 0,2%.
- peroxyde seul (à plus haute température) : Butanox M50 à 2%.

La méthodologie retenue pour ces deux études est la même : passage isotherme pendant deux heures suivi d'une montée linéaire de température programmée de 20°C à 250°C (3°C/min) afin de déterminer la réactivité résiduelle.

II.3.1. Passages isothermes.

Les thermogrammes des isothermes obtenus pour les systèmes accélérés et catalysés sont présentés Figure II.2 et Figure II.3, et pour la résine catalysée à 2% sur la Figure II.4.

Durant la réaction de copolymérisation de la résine ^(a) avec le styrène, la conversion des doubles liaisons en simples liaisons s'accompagne d'un dégagement de chaleur correspondant à l'exothermicité de la réaction.

^a Résine synthétisée à partir d'anhydride phtalique, d'anhydride maléique d'éthylène et de propylène glycol. L'agent de réticulation est le styrène, présent à 35% en masse.

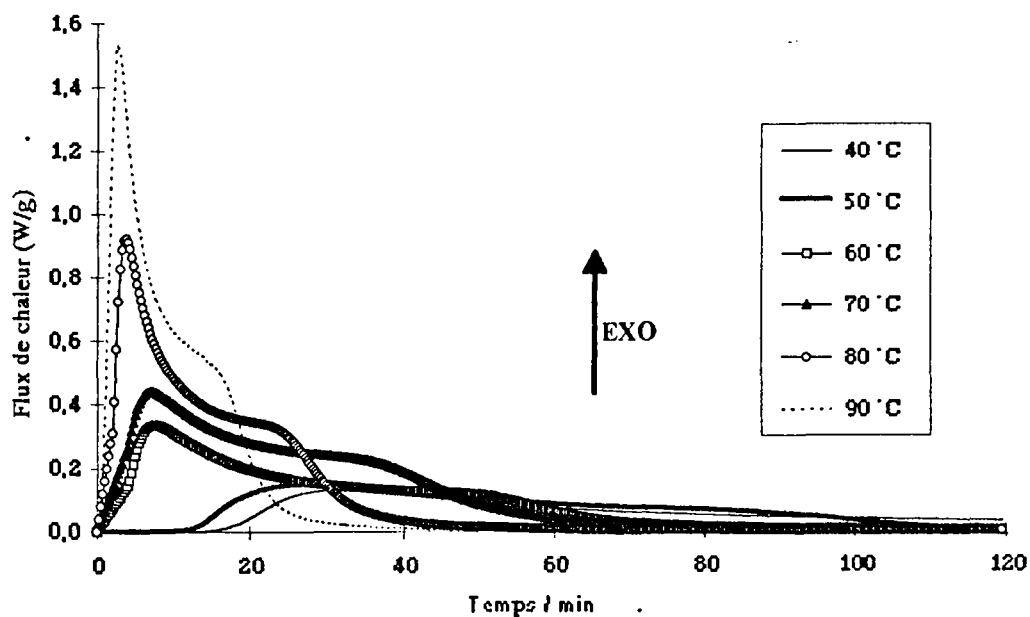


Figure II.2: Thermogrammes des passages isothermes. Système catalytique : Butanox M50-naphténate de cobalt (1%/0,2%).

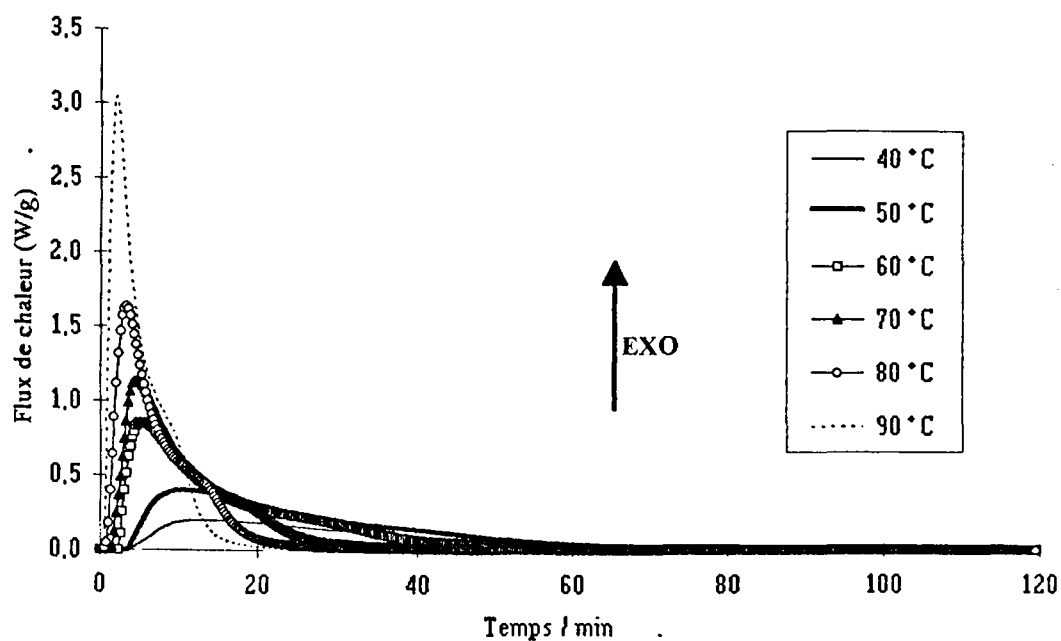


Figure II.3 : Thermogrammes des passages isothermes. Système catalytique : Butanox M50-naphténate de cobalt (2%/0,2%).

A des températures d'isotherme supérieures à 60°C, pour les systèmes catalytiques les plus concentrés, la réaction démarre immédiatement après le mélange. En mode isotherme, le maximum de vitesse est rapidement atteint en début de réaction, et décroît de manière asymptotique quand les sites réactionnels sont consommés. Pour les isothermes menées à des températures inférieures à 50°C, les thermogrammes présentent un temps de latence avant le début de la réaction

Le maximum observé sur les thermogrammes ($t \neq 0$), confirme le caractère autocatalytique de la copolymérisation décrit dans la littérature [11-16, 18].

Pour les isothermes de 60°C à 90°C le signal revient à la ligne de base avant 80 minutes (Butanox M50 1%/ naphténate de cobalt 0,2%) et avant 50 minutes (Butanox M50 2%/ naphténate de cobalt 0,2%).

Pour des isothermes inférieures à 60°C, le signal n'est pas revenu à la ligne de base au bout de deux heures, ce qui signifie que la réaction n'est pas terminée.

La comparaison des thermogrammes en fonction du taux de catalyseur montre que pour une même température d'isotherme le flux de chaleur dégagé à un temps t augmente avec la concentration en peroxyde. En effet plus le taux de catalyseur introduit est grand plus il y a de radicaux initiant la réaction, le flux de chaleur dégagé est donc plus important.

Un épaulement apparaît nettement sur ces thermogrammes. Cet épaulement correspond à l'homopolymérisation du styrène ou au greffage de segments de polymères styréniques pendants sur les doubles liaisons du polyester [26-30].

Les différentes isothermes pour la résine catalysée sans ajout de sel de cobalt (Figure II.4), sont effectuées entre 70 et 120°C. Au delà, la réaction est trop rapide pour permettre l'acquisition des premières mesures.

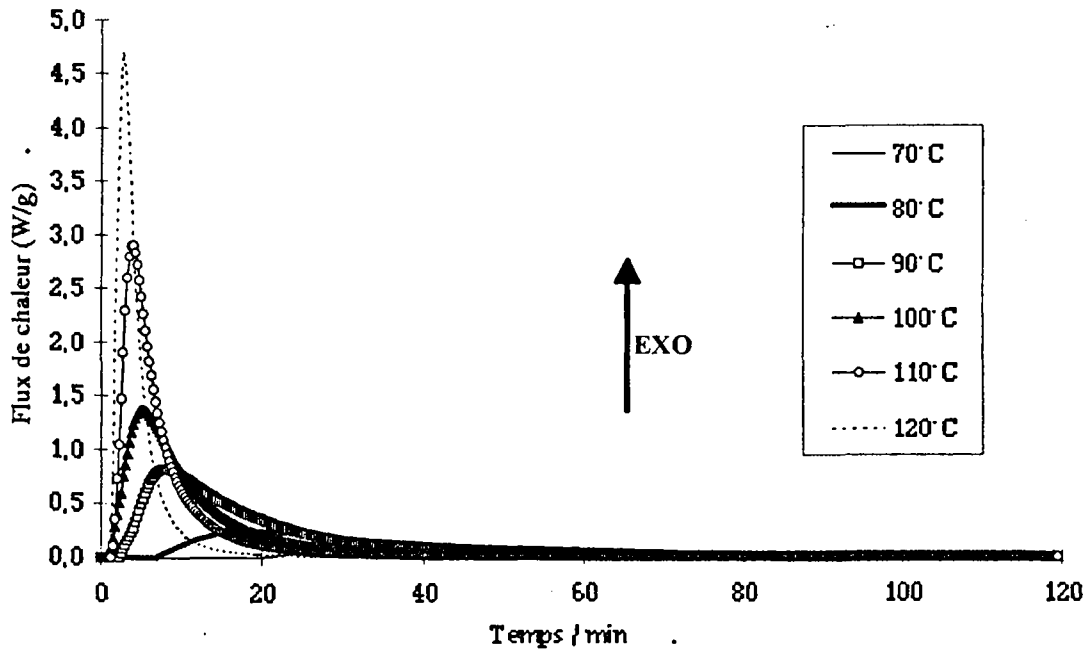


Figure II.4 : Thermogrammes des passages isothermes d'une résine catalysée par 2% de peroxyde.

L'allure des thermogrammes est la même que celle décrite pour les résines catalysées et accélérées.

II.3.2. Passages en montée linéaire de température

Après le passage en isotherme, un passage en montée linéaire de température (mode dynamique) est réalisé pour mettre en évidence et pour mesurer la réactivité résiduelle.

La chaleur résiduelle est libérée lorsque l'échantillon de polymère est soumis à une montée linéaire de température (20 à 250°C, 3°C/min). La réactivité résiduelle est due aux doubles liaisons (styrène, fumarate et maléate) n'ayant pas réagi. Ce passage dynamique permet d'atteindre la chaleur totale de réaction. Il n'est pas possible en AED d'attribuer la part de chacune des espèces dans la réactivité résiduelle.

Nous présentons Figure II.5 les différents passages en mode dynamique de la résine thermodurcie avec pour système catalytique le peroxyde (2%) couplé au sel de cobalt (0,2%).

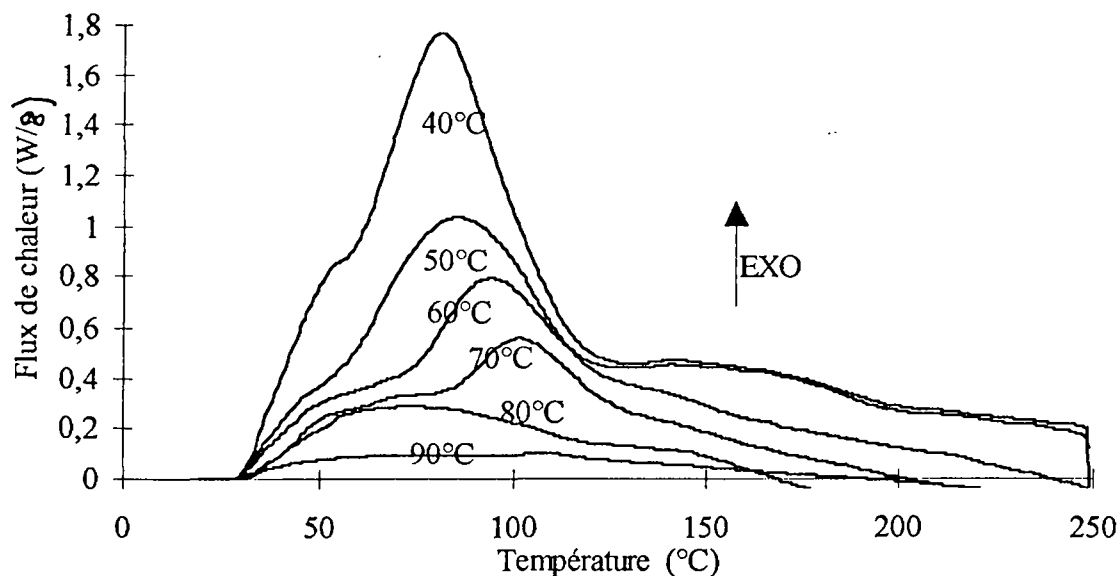


Figure II.5 : Thermogrammes des passages en montée linéaire de température ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$), après un passage isotherme de deux heures à une température T (entre 40 et 90°C). Système catalytique : Butanox M50- naphatérate de cobalt ($1\%/0,2\%$).

Plus la température de l'isotherme est élevée moins la réactivité résiduelle observée lors du passage dynamique est importante. Le thermogramme du passage dynamique après une isotherme de 2h à 90°C , ne présente qu'une très faible enthalpie résiduelle.

Les intégrations des pics exothermiques des thermogrammes dynamiques pour les différents systèmes catalytiques, sont rassemblés dans les Tableau II-1, Tableau II-2, Tableau II-3.

II.3.3. Etude thermodynamique et cinétique de la copolymérisation.

II.3.3.1. Etude de l'enthalpie de réaction et du taux de conversion.

Dans les Tableau II-1 et Tableau II-2 sont présentées les valeurs des enthalpies de copolymérisation ΔH_{cop} (mode isotherme), et de l'enthalpie résiduelle ΔH_{res} (mode dynamique), pour les résines accélérées et catalysées.

Le taux de conversion est défini par :

$$\alpha = \text{taux de conversion} = (\Delta H_{\text{cop}} / (\Delta H_{\text{cop}} + \Delta H_{\text{res}})) \times 100 = (\Delta H_{\text{cop}} / \Delta H_{\text{tot}}) \times 100$$

| Température (°C) | ΔH_{cop} (J/g) | ΔH_{res} (J/g) | $\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_{\text{cop}} + \Delta H_{\text{res}}$ (J/g) | Taux de conversion |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|--------------------|
| 40 | 210,4 | 82,6 | 293,0 | 71,8% |
| 50 | 237,0 | 51,3 | 288,3 | 82,2% |
| 60 | 293,7 | 20,2 | 313,9 | 93,6% |
| 70 | 307,2 | 12,3 | 319,5 | 96,2% |
| 80 | 332,1 | 1,3 | 333,4 | 99,6% |
| 90 | 359,8 | 0,4 | 360,2 | 99,9% |

Tableau II-1 : Enthalpies de copolymérisation, enthalpies résiduelles, enthalpies totales et taux de conversion pour un système catalytique : Butanox M50 1% - naphténate de cobalt 0,2%.

| Température (°C) | ΔH_{cop} (J/g) | ΔH_{res} (J/g) | $\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_{\text{cop}} + \Delta H_{\text{res}}$ (J/g) | Taux de conversion |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|--------------------|
| 40 | 240,5 | 61,0 | 301,5 | 79,8% |
| 50 | 292,5 | 30,0 | 322,5 | 90,7% |
| 60 | 317,9 | 13,5 | 331,4 | 95,9% |
| 70 | 332,8 | 0,7 | 333,5 | 99,8% |
| 80 | 343,9 | 0,4 | 344,3 | 99,9% |
| 90 | 383,3 | 0,2 | 383,5 | 99,9% |

Tableau II-2 : Enthalpies de copolymérisation, enthalpies résiduelles, enthalpies totales et taux de conversion pour un système catalytique : Butanox M50 2% - naphténate de cobalt 0,2%.

L'enthalpie de copolymérisation augmente avec la température de l'isotherme et avec le taux de catalyseur. L'activité résiduelle décroît quand la température de l'isotherme augmente. Après un passage isotherme au delà de 70°C (pour les deux systèmes catalytiques utilisés) le passage en mode dynamique montre une réactivité résiduelle proche de zéro. Par contre pour des températures plus basses, deux heures d'isotherme ne suffisent pas pour que la réaction soit totale et la réactivité résiduelle est forte. La chaleur totale dégagée (isotherme + dynamique) augmente avec la température de l'isotherme. Nous constatons que le taux de conversion augmente avec la température de l'isotherme. Pour des isothermes menées à des températures supérieures à 70°C, les taux de conversion indiquent que la réaction est quasi totale (>95%).

L'évolution du taux de conversion en fonction de la température de l'isotherme (Figure II.6) montre que pour des températures supérieures à 80°C, les taux de conversion approchent les 100%.

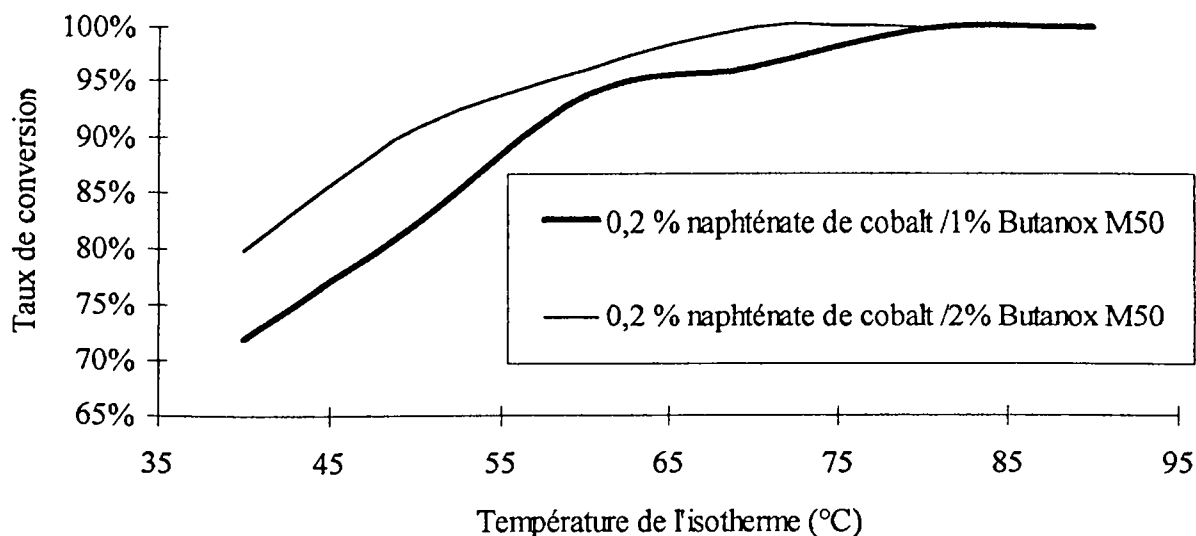


Figure II.6 : Taux de conversion en fonction de la température de l'isotherme. Systèmes catalytiques étudiés : naphtérate de cobalt 0,2% - Butanox M50 1 et 2%.

Si la chaleur due à la décomposition du peroxyde est négligée [18], la chaleur dégagée est proportionnelle au nombre de doubles liaisons ayant réagi. La mesure de la chaleur dégagée à un temps t (intégration du pic exothermique) est proportionnelle au taux de conversion à ce temps. A partir des thermogrammes des passages isothermes, nous calculons les taux de conversion en fonction du temps (Figure II.7, Figure II.8).

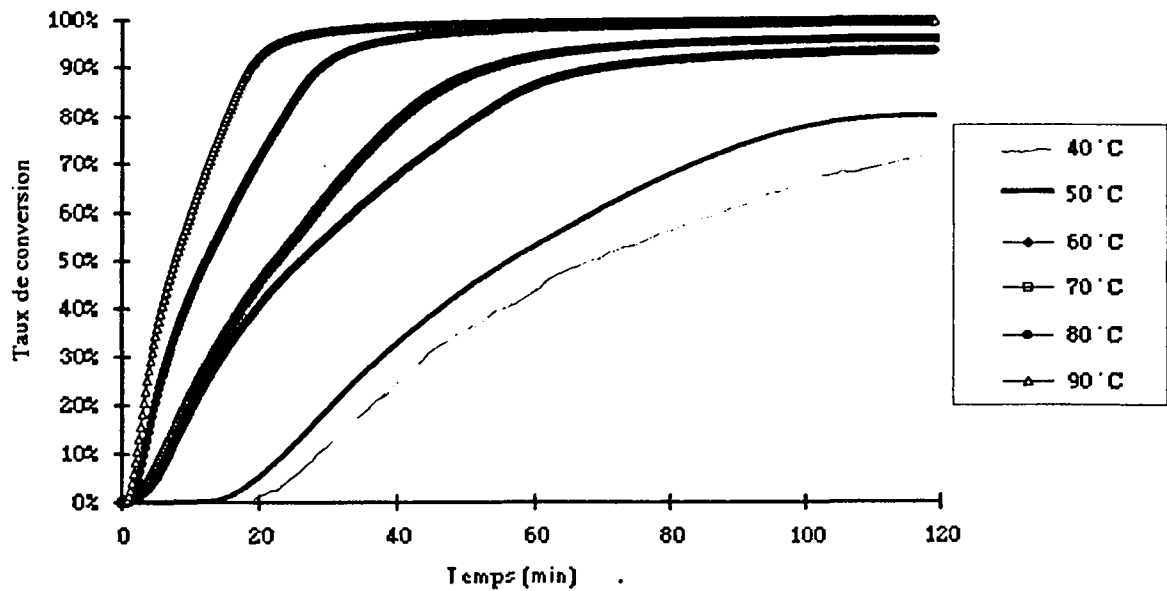


Figure II.7 : Taux de conversion en fonction du temps. Système catalytique Butanox M50 1% - naphthénate de cobalt 0,2%.

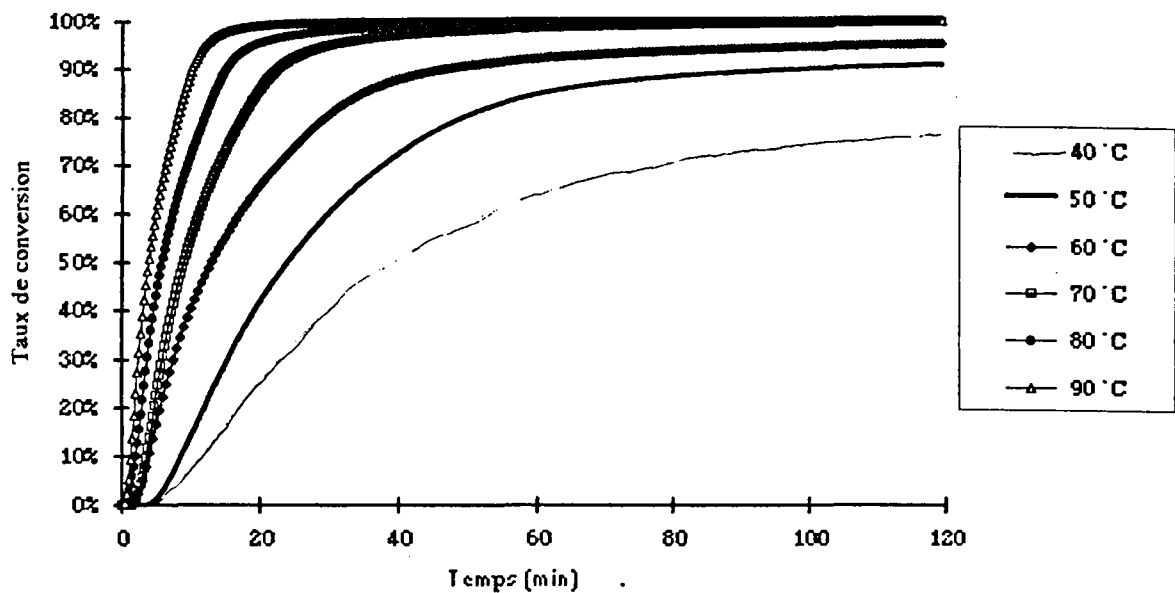


Figure II.8 : Taux de conversion en fonction du temps. Système catalytique Butanox M50 2% - naphthénate de cobalt 0,2%.

Pour des températures supérieures à 80°C les taux de conversion dépassent les 80% en moins de 20 minutes pour le système catalytique 1%/0,2%, et en moins de 10 minutes pour le système catalytique 2%/0,2%. Après un passage isotherme de deux heures à 40°C, les taux de conversion obtenus sont de 71,8% (1%/0,2%) et de 79,8% (2%/0,2%).

Sur les Figure II.7 et Figure II.8, après deux heures d'isotherme, pour les deux systèmes catalytiques catalysés et accélérés, nous remarquons qu'il y a une séparation nette au niveau des courbes de taux de conversion.

- pour les systèmes 1% Butanox-0,2% naphtéate de cobalt, entre les isothermes menées au dessus de 60°C (taux de conversion supérieur à 93%), et les isothermes menées en dessous de 60°C (taux de conversion inférieur à 83%).
- pour les systèmes 2% Butanox-0,2% naphtéate de cobalt, entre les isothermes menées au dessus de 60°C (taux de conversion supérieur à 95%), et les isothermes menées en dessous de 60°C (taux de conversion inférieur à 91%).

Lors de la réaction de polymérisation, la résine passe d'un état liquide de bas poids moléculaire, à un état solide à haut poids moléculaire. Lors d'une montée linéaire de température, le thermodurcissable passe d'un état gélifié à un état solide amorphe [33].

Quand l'échantillon est soumis à une montée linéaire de température, il y a une variation plus ou moins importante de la chaleur spécifique au passage de la transition vitreuse (T_g), qui marque la transition vitreuse calorimétrique. Au delà de cette température, il y a augmentation des réorganisations moléculaires dans le polymère [34].

Horie et coll. [12] précisent que pour leur résine thermodurcissable, dont le T_g , déterminé par dilatométrie se situe entre 0 et 40°C, le taux de conversion final (après passage isotherme et quelque soit sa durée) n'atteint pas 100%, même si la température de l'isotherme est supérieure au T_g du polymère. Le taux de conversion final est principalement régulé par la densité de réticulation du réseau.

Pour vérifier que la séparation nette des taux de conversion au bout de deux heures d'isotherme, est due au passage de la transition vitreuse, nous allons déterminer le T_g du polymère.

Deux essais sont effectués :

- un échantillon de résine (catalysée par 2% de Butanox M50 et accélérée par 0,2% de naphthénate de cobalt) ayant subi un isotherme de deux heures à 80°C, est soumis à une montée linéaire de température de 7°C/min (Figure II.9) ;
- un échantillon de résine (catalysée par 1% de Butanox M50 et accélérée par 0,2% de naphthénate de cobalt) ayant subi un isotherme de deux heures à 40°C, est soumis à une montée linéaire de température de 3°C/min (Figure II.10).

Bien que la position du Tg soit dépendante de la vitesse de chauffe, ces deux expériences nous permettent de déterminer un ordre de grandeur du Tg.

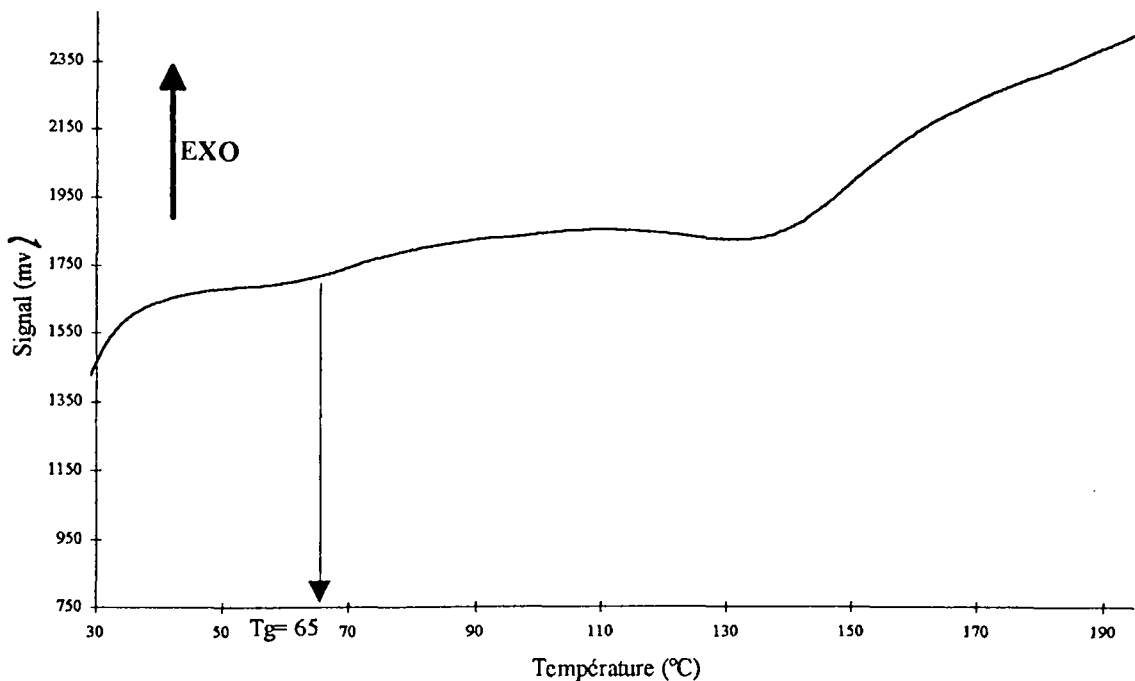


Figure II.9 : Thermogrammes en montée linéaire de température (7°C/min.) d'une résine, catalysée par 2% de Butanox M50 et accélérée par 0,2% de naphthénate de cobalt, ayant subi un passage isotherme de deux heures à 80°C (détermination du Tg).

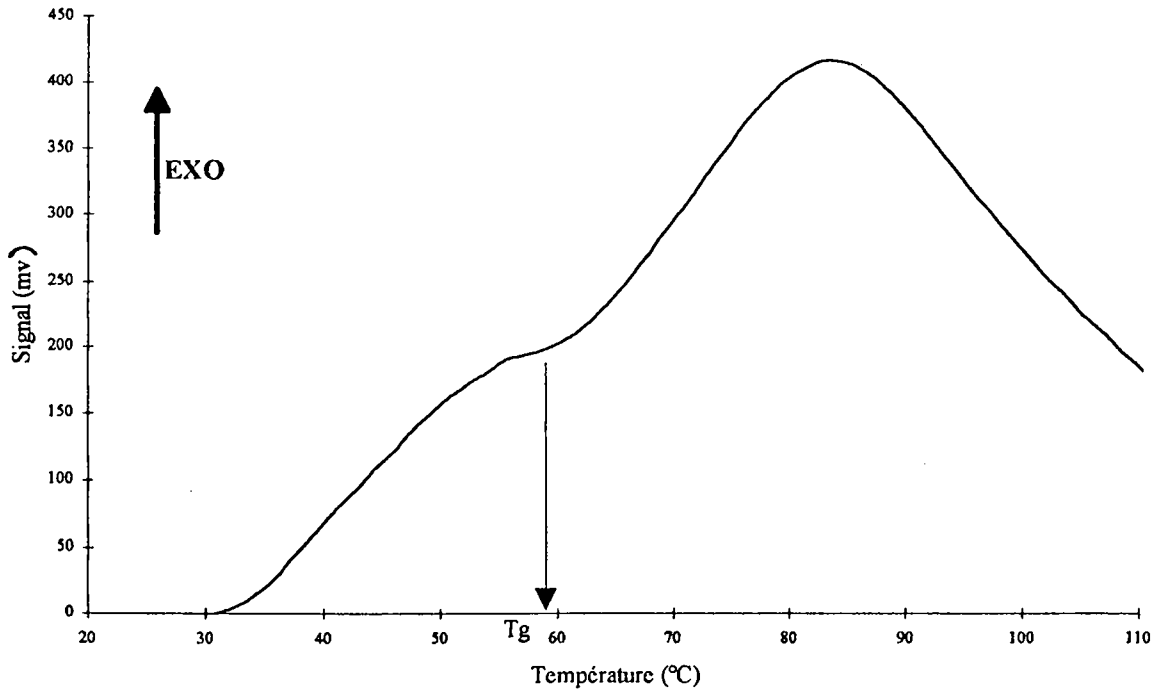


Figure II.10 : Thermogrammes en montée linéaire de température ($3^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) d'une résine, catalysée par 1% de Butanox M50 et accélérée par 0,2% de naphténate de cobalt, ayant subi un passage isotherme de deux heures à 40°C (détermination du Tg).

Les Tg déterminés se situent entre 55 et 65°C . Cette zone de températures correspond bien aux ruptures observées sur les courbes de taux de conversion.

L'hypothèse formulée sur la relation entre la rupture des taux de conversion et le passage de la température de transition vitreuse calorimétrique est vérifiée par ces résultats.

Les résultats thermodynamiques de l'étude d'une résine catalysée sont présentés (Tableau II-3). La réaction est quasi-totale au bout de 2 heures pour des températures supérieures à 100°C . Pour l'isotherme à 70°C , il reste après deux heures une réactivité résiduelle importante.

| Température (°C) | ΔH_{cop} (J/g) | ΔH_{res} (J/g) | $\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_{\text{cop}} + \Delta H_{\text{res}}$ (J/g) | Taux de conversion |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|--------------------|
| 70 | 134,6 | 95,6 | 230,3 | 58,5% |
| 80 | 184,1 | 54,3 | 238,4 | 77,2% |
| 90 | 309,5 | 12,5 | 322,0 | 96,1% |
| 100 | 364,3 | 0,6 | 364,9 | 99,8% |
| 110 | 371,6 | 0,3 | 371,9 | 99,9% |
| 120 | 380,2 | 0,1 | 380,3 | 100,0% |

Tableau II-3 : Enthalpies de copolymérisation, enthalpies résiduelles, enthalpies totales et taux de conversion pour un système catalytique : Butanox M50 (2%).

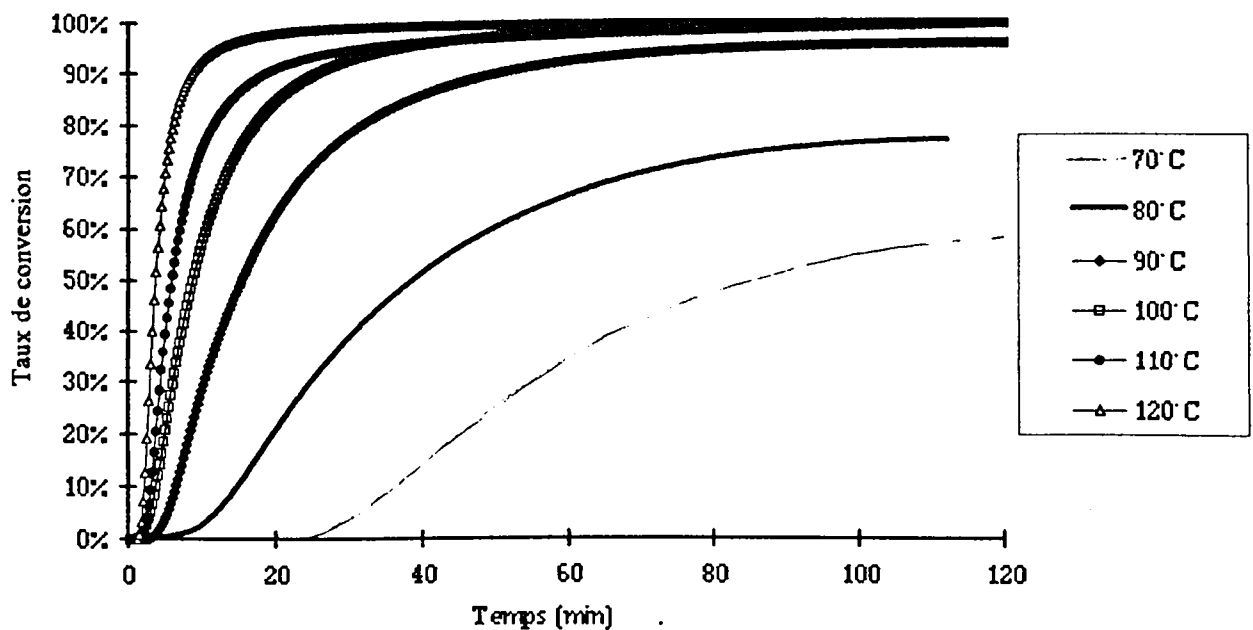


Figure II.11 : Taux de conversion correspondant aux passages isothermes pour une résine catalysée avec 2% de Butanox M50.

II.3.3.2. Calcul des paramètres cinétiques.

Nous avons abordé l'aspect thermodynamique, nous allons maintenant étudier l'aspect cinétique de la réaction de copolymérisation.

La vitesse V de réaction est définie :

$$V = d\alpha / dt.$$

Les courbes de vitesses en fonction du temps sont calculées à partir des courbes de taux de conversion en fonction du temps. Nous présentons uniquement les courbes de vitesses issues de la série Butanox M50-naphténate de cobalt (1%/0,2%) (Figure II.12).

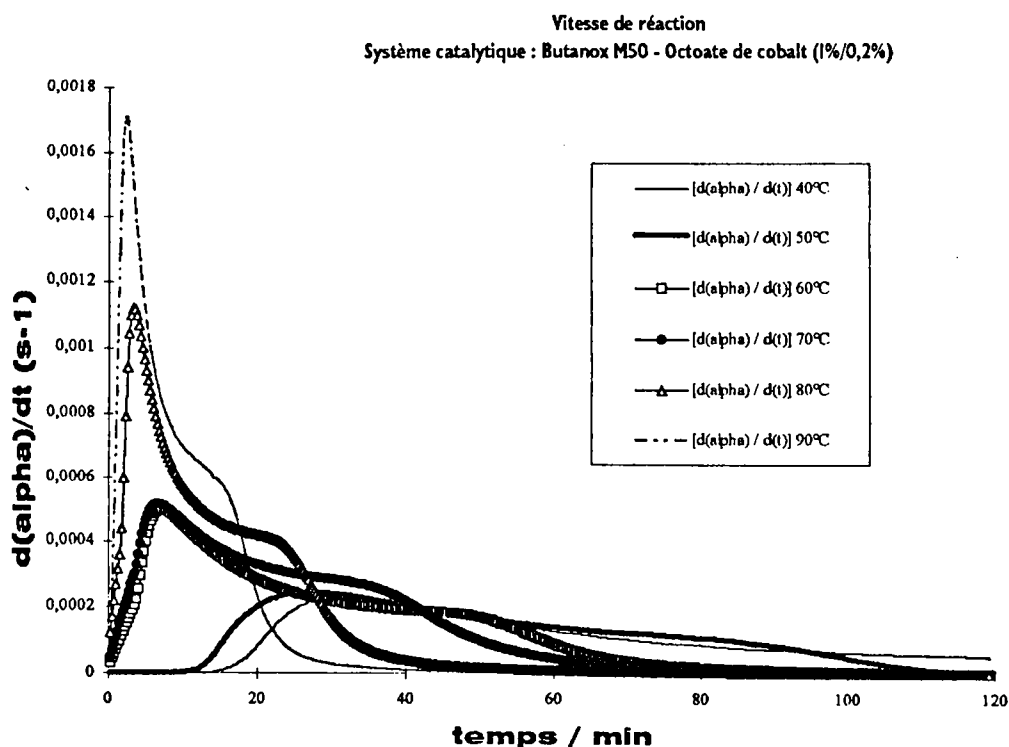


Figure II.12 : Vitesse en fonction du temps. Système catalytique. Système catalytique Butanox M50 1% - naphténate de cobalt 0,2%.

Les courbes ont une même allure générale. La vitesse augmente jusqu'à un maximum puis diminue. Pour des températures d'isothermes élevées, la vitesse augmente rapidement dès que le système catalytique a été introduit dans la résine.

En utilisant les modèles décrits dans la littérature, l'analyse des courbes de vitesse nous permet d'atteindre les paramètres cinétiques de la réaction [35].

II.3.3.2.1. Modèle cinétique proposé par Kamal et Sourour

Nous allons utiliser le modèle mathématique (cinétique proposé par Kamal et Sourour [13-16]) décrivant la cinétique de copolymérisation :

$$d\alpha/dt = k \alpha^m (1-\alpha)^n$$

Ce modèle mathématique est beaucoup plus simple et accessible que les modèles basés sur l'étude des réactions radicalaires. Les données expérimentales sont donc mathématiquement corrélées avec l'équation proposée. Nous utilisons le logiciel Sigma plot, qui permet de faire lisser la courbe théorique à la courbe expérimentale. Le logiciel est suffisamment puissant pour prendre en considération tous les points expérimentaux.

Kamal et Sourour [14] proposent des valeurs pour m et n , respectivement 0,25 et 1,75. Nous imposerons cette contrainte dans une première série de corrélations, et dans un second temps, tout en gardant un ordre global de 2, la contrainte imposée sera $m+n=2$. A titre d'exemple, les courbes théoriques issues des deux modélisations sont comparées à la courbe expérimentale (Figure II.13), pour une isotherme à 50 °C.

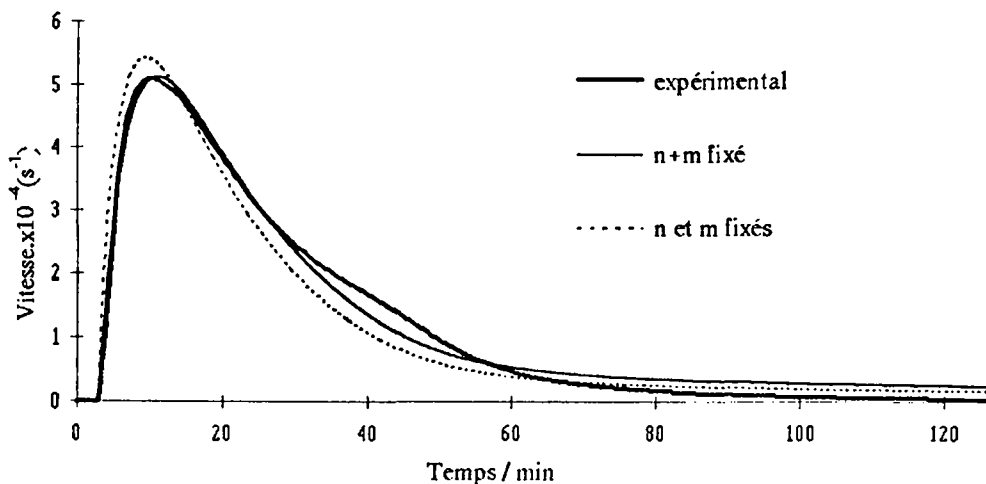


Figure II.13 : Vitesse de réaction à 50 °C, pour le système catalytique : Butanox M50 2% - naphtéate de cobalt 0,2% (courbes expérimentale et théoriques).

A partir de ces modélisations, les constantes de vitesse sont déterminées. En appliquant la loi d'Arrhénius, l'énergie d'activation de la réaction de copolymérisation est calculée (Figure II.14, Figure II.15).

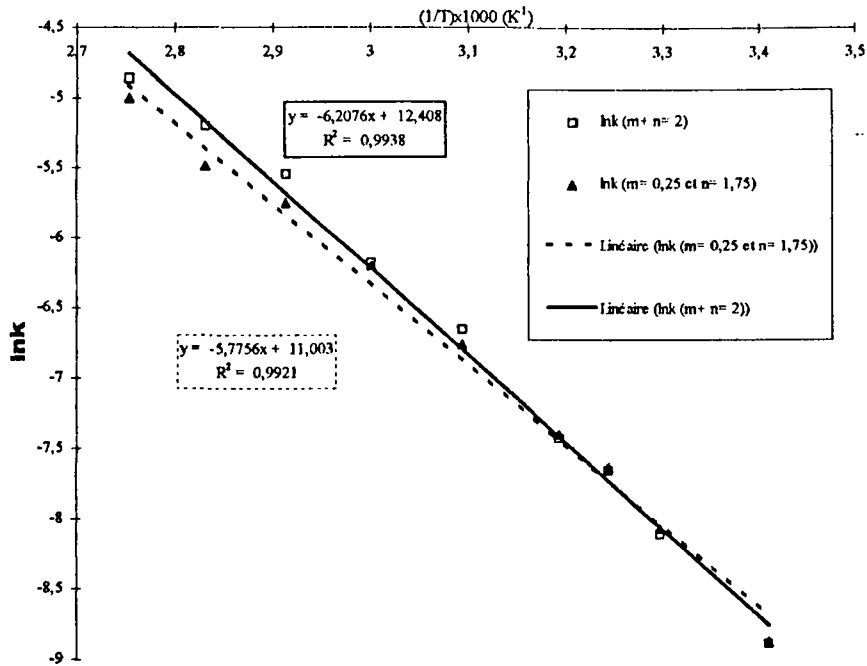


Figure II.14: $\ln k = f(1/T)$, pour un système catalytique : Butanox M50 1% - naphthénate de cobalt 0,2%.

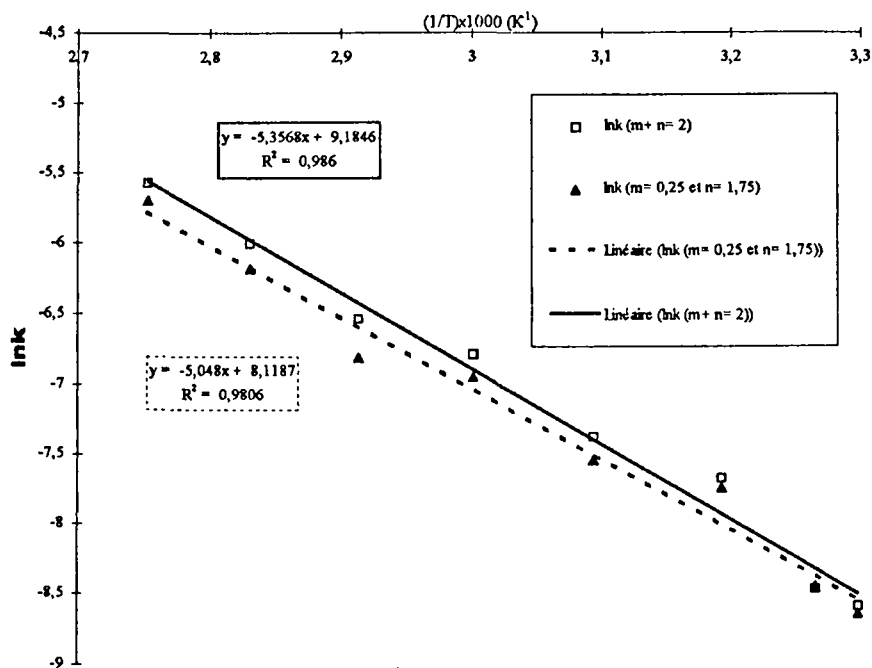


Figure II.15: $\ln k = f(1/T)$ pour un système catalytique : Butanox M50 2% - naphthénate de cobalt 0,2%.

Les énergies d'activation, déterminées par la méthode graphique, sont regroupées dans le Tableau II-4.

| Naphténate de cobalt 0,2% | | | Naphténate de cobalt 0,2% | | |
|---------------------------|-----------------|-------|---------------------------|-----------------|-------|
| Butanox M50 1% | | | Butanox M50 2% | | |
| contraintes | m=0,25 ; n=1,75 | m+n=2 | contraintes | m=0,25 ; n=1,75 | m+n=2 |
| Ea (kJ/g) | 48,0 | 50,2 | Ea (kJ/mol) | 42,9 | 44,5 |

Tableau II-4 : Energies d'activation pour les deux systèmes catalytiques étudiés.

Pour les deux contraintes imposées, les énergies d'activation obtenues sont proches. L'énergie d'activation augmente logiquement quand le taux de catalyseur diminue.

Il en est de même, pour les énergies d'activation du système catalysé seulement par du peroxyde, qui sont nettement supérieures à celles obtenues pour les systèmes catalysés et accélérés (Tableau II-5).

| | m+n=2 | m=0,25 et n=1,75 |
|-----------|-------|------------------|
| Ea (kJ/g) | 86,9 | 80,0 |

Tableau II-5 : Energies d'activation pour la résine catalysée par 2% de peroxyde.

II.3.3.2.2. Méthode proposée par Ryan et Dutta

A partir des courbes de vitesses et de taux de conversion en fonction du temps (Figure II.7), nous avons appliqué pour déterminer les paramètres cinétiques, la méthode proposée par Ryan et Dutta [20], que nous avons détaillée dans l'étude bibliographique (Equation II-3 à Equation II-8).

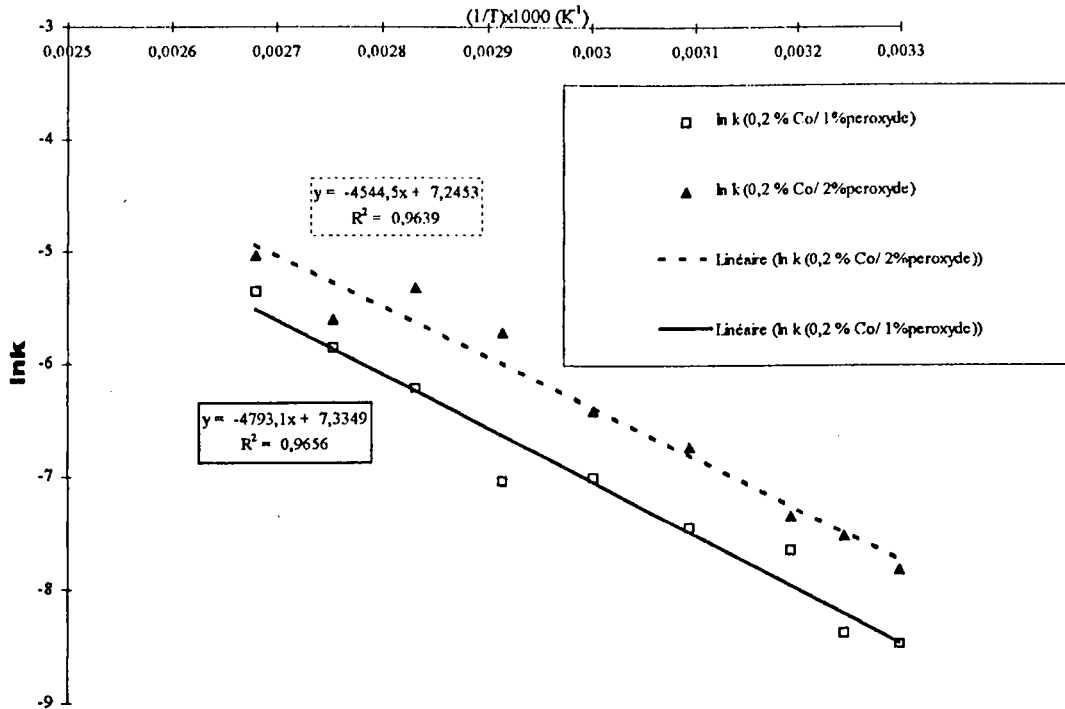


Figure II.16 : $\ln k = f(1/T)$, pour les systèmes catalytiques accélérés et catalysés.

L'énergie d'activation de la polymérisation initiée uniquement par le peroxyde a été calculée de la même manière, et les énergies d'activation des trois systèmes catalytiques (Tableau II-6) sont proches de celles déterminées par la méthode de Kamal et Sourour.

| | Naphténate de cobalt 0,2% Butanox M50 1% | Naphténate de cobalt 0,2% Butanox M50 2% | 2% Butanox M50 |
|------------------|---|---|----------------|
| Ea (kJ/g) | 45,0 | 40,0 | 75,2 |

Tableau II-6 : Energies d'activation pour les trois systèmes catalytiques étudiés.

Les ordres partiels moyens (m et n) calculés par la méthode de Ryan et Dutta (Tableau II-7) sont proches de ceux proposés par Kamal et Sourour : $m=0,25$ et $n=1,75$.

| | 1% peroxyde 0,2% naphténate de cobalt | 2% peroxyde 0,2% naphténate de cobalt | 2% peroxyde |
|-----------------------|--|--|-------------|
| valeur moyenne de m | 0,24 | 0,27 | 0,37 |
| valeur moyenne de n | 1,76 | 1,73 | 1,63 |

Tableau II-7 : Valeurs moyennes des ordres partiels m et n .

Le modèle mathématique proposé par Kamal et Sourour [13-16] et la méthode de Ryan et Dutta qui est une adaptation de ce modèle permettent de déterminer rapidement et de manière satisfaisant l'énergie d'activation de la copolymérisation. Les résultats obtenus pour notre système sont en total accord avec les résultats décrits dans la littérature [12, 14, 15, 18]. Ces énergies d'activation sont déterminées pour la copolymérisation de différentes résines polyester insaturé avec du styrène, les réactions étant initiés par divers peroxydes.

| | Energies d'activation (kJ/g-mole) |
|--|-----------------------------------|
| Kamal et Sourour [14] | 78,2 |
| Kamal, Sourour et Ryan [15] | 72,7 |
| Horie, Mita, Kambe [12] | 77,3 |
| Pusatcioglu, Fricke et Hassler [18] | 71,1 |
| Notre étude : | |
| d'après la méthode de Kamal et Sourour | |
| $m+n=2$ | 86,9 |
| $m=0,25$ et $n=1,75$ | 80,0 |
| d'après la méthode de Ryan et Dutta | 75,2 |

II.4. Conclusions

Nous souhaitons étudier les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de la réaction de copolymérisation. Nous avons fait une étude enthalpique de la polymérisation du système polyester insaturé - styrène, la réaction étant initiée par le système catalytique déterminé dans la première partie.

La résine a subi un isotherme pendant deux heures pour déterminer l'enthalpie de copolymérisation, avant d'être soumise à une montée linéaire de température qui permet de déterminer l'enthalpie résiduelle, due à la présence de styrène ou de polyester insaturé n'ayant pas réagi.

Les taux de conversion après deux heures d'isotherme ont été déterminés :

- quand la polymérisation est initiée par du peroxyde couplé à un accélérateur, les taux de conversion après deux heures d'isotherme dépassent les 95% pour des températures supérieures à 70°C ;
- quand le système catalytique est uniquement composé de peroxyde, les taux de conversion atteints après deux heures d'isotherme, sont supérieurs à 96 % quand la température dépasse 90°C.

A ces taux de conversion, nous pouvons considérer que la réaction est quasiment terminée, mais nous avons constaté qu'il restait toujours après un passage isotherme, une réactivité résiduelle. En toute rigueur, le taux de conversion n'atteint jamais les 100%. En effet quand le taux de conversion est élevé, le réseau tridimensionnel qui s'est formé, ne permet plus la diffusion des espèces, qui ne peuvent plus réagir. La réaction est contrôlée par la diffusion.

Nous avons observé sur les thermogrammes des isothermes, un épaulement qui est du à l'homopolymérisation du styrène. Au delà d'un certain taux de conversion, seules les petites molécules comme le styrène peuvent encore diffuser.

Nous avons ensuite, en utilisant un modèle mathématique proposé par Kamal et Sourour [13-16], et une variante de ce modèle [20], décrivant la cinétique autocatalytique de la réaction, déterminé les caractéristiques cinétiques. Les données expérimentales sont corrélées avec les données mathématiques. Nous accédons ainsi aux constantes de vitesse et aux ordres partiels de la réaction.

En appliquant la loi d'Arrhénius, nous déterminons les énergies d'activation :

- quand la polymérisation est initiée par du peroxyde couplé à un accélérateur, l'énergie d'activation de cette réaction, déterminée, à l'aide du modèle et de sa variante, se situe entre 40 à 50 kJ/g ;
- quand le système catalytique est uniquement composé de peroxyde, l'énergie d'activation est de 80 kJ/g.

Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux décrits dans la littérature.

En plus de la réaction copolymérisation, il y a homopolymérisation du styrène, qui est visible sur les thermogrammes isothermes sous la forme d'un épaulement.

Dans une étude ultérieure, il serait intéressant d'étudier la cinétique d'homopolymérisation du styrène dans la résine. A partir de la déconvolution des courbes théoriques et expérimentales, l'étude se ferait uniquement sur l'épaulement observé.

D'autres modèles cinétiques existent. Ils sont basés sur les réactions radicalaires et sont beaucoup plus complexes. Nous ne les avons pas développés, car le modèle mathématique, est beaucoup plus simple d'utilisation, et il est tout à fait satisfaisant pour réaliser l'étude cinétique que nous nous étions fixée.

L'étude enthalpique différentielle est une méthode de choix pour l'étude des thermodurcissables. En effet l'analyse des thermodurcissables, n'est pas aisée du fait de leur infusibilité, et de leur insolubilité. Elle nous permet d'avoir une vision globale de la réaction, mais nous ne distinguons pas la participation des différentes espèces dans l'exothermicité totale de la réaction (copolymérisation et homopolymérisation).

La spectrophotométrie Infra Rouge, est aussi une méthode très utilisée pour étudier la copolymérisation des résines thermodurcissables. L'observation se fait dans ce cas au niveau moléculaire, et il est possible de suivre les taux de conversion de chacune des espèces. Mais nous n'accédons pas aux données thermodynamiques de la réaction.

Ces deux méthodes, n'appréhendent pas la copolymérisation au même niveau, et sont en fait complémentaires.

1. WARFIELD R. W., PETREE M. C., *S. P. E. Trans.*, **1**, 3-8 (1961).
2. JUDD N. C. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1743-1755 (1965).
3. LEARMONTH G. S., PRITCHARD G., REINHARDT J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 619-625 (1968).
4. PACI M., VECCHIO E. D., CAMPANA F., *Polym. Bull.*, **15**, 21-27 (1986).
5. DELAHAYE N., MARAIS S., SAITER J. M., METAYER M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 695-703 (1998).
6. YANG Y. S., LEE L. J., *Polym. Proc. Eng.*, **5**, 327-356 (1987).
7. YANG Y. S., LEE L. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1325-1342 (1988).
8. IMAI T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1055-1063 (1967).
9. KUBOTA H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2279-2297 (1975).
10. YANG Y. S., LEE L. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2313-2330 (1989).
11. HORIE K., MITA I., KAMBE H., *J. Appl. Polym. Sci. A-1*, **8**, 1357-1372 (1970).
12. HORIE K., MITA I., KAMBE H., *J. Appl. Polym. Sci. A-1*, **8**, 2839-2852 (1970).
13. SOUROUR S., KAMAL M. R., *SPE Technical Papers*, **18**, 93-98 (1972).
14. KAMAL M. R., SOUROUR S., *Polym. Eng. Sci.*, **13(1)**, 59-64 (1973).
15. KAMAL M. R., SOUROUR S., RYAN M., *SPE Technical Papers*, **19**, 187-191 (1973).
16. SOUROUR S., KAMAL M. R., *Thermochimica Acta*, **14**, 41-59 (1976).
17. LALART D., DEMBICKI P., *Calorim. Anal. Therm.*, **19**, P 10.1 (1988).
18. PUSATCIOGLU S. Y., FRICKE A. L., HASSLER J. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 937-946 (1979).
19. KUBOTA H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2279-2297 (1975).
20. RYAN M. E., DUTTA A., *Polymer*, **20**, 203-206 (1979).
21. LAM P. W. K., *Polym. Compos.*, **8**, 427-434 (1987).
22. LAM P. W. K., PLAUMANN H. P., TRAN T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 3043-3057 (1990).

23. HAN C. D., LEE D. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2859-2876 (1987).
24. LEE D. S., HAN C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 419-429 (1987).
25. LEE D. S., HAN C. D., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 955-963 (1987).
26. HUANG Y. J., HSU T. J., LEE L. J., *Polymer*, **26**, 1247-1252 (1985).
27. YANG Y. S., LEE L. J., *Calorim. Anal. Therm.*, **19**, P 3.1 (1988).
28. HUANG Y. J., CHEN C. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1573-1601 (1992).
29. HUANG Y. J., CHEN C. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1533-1549 (1993).
30. HUANG Y. J., CHEN C. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 151-165 (1993).
31. HUANG Y. J., FAN J. D., LEE L. J., *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 684-692 (1990).
32. YANG Y. S., LEE L. J., *Polymer*, **29**, 1793-1800 (1988).
33. VAN MELE B., VAN ASSCHE G., VAN HEMELRIJCK A., RAHIER H., *Calorim. Anal. Therm.*, **28**, 107 (1997).
34. DESCAMPS M., WILLART J. F., *Calorim. Anal. Therm.*, **28**, 108-109 (1997).
35. BIHAN A., COUTURIER D., *Calorim. Anal. Therm.*, **28**, 309-314 (1997).

PARTIE III :
MICROENCAPSULATION

III. Microencapsulation.

Après avoir déterminé un système catalytique convenable pour initier la copolymérisation, nous allons encapsuler le peroxyde pour augmenter la durée de vie en "pot" de la résine contenant le catalyseur.

La membrane de la microcapsule est composée d'une matrice polymérique issue de la coacervation d'un système gélatine/gomme arabique. Nous précisons les conditions de formation de ces coacervats. Nous montrons que le pH est un paramètre expérimental essentiel pour la formation du coacervat.

Ces données sont appliquées pour encapsuler le peroxyde de méthyléthylcétone. Chaque étape de la microencapsulation nécessite une maîtrise des différents paramètres tels que l'émulsion, la durée de la microencapsulation et la quantité de peroxyde à encapsuler.

Nous étudierons ensuite la rupture des microcapsules par ultrasons, et l'effet de la microencapsulation sur la durée de vie en "pot".

L'étude exhaustive de ces paramètres, a nécessité de nombreux essais, qui n'ont pu être réalisés qu'avec l'aide pratique de Mr. Van-Praet.

III.1.Objectifs.

L'objectif principal de nos travaux est d'augmenter la durée en vie en pot d'une résine contenant le catalyseur. La durée de vie en pot (*pot life*) correspond au temps de conservation à la température ambiante des mélanges résine - catalyseur. Elle est donc de première importance pour l'utilisateur. La durée de vie en pot des mélanges résine - accélérateur est de plusieurs mois. Par contre elle est de l'ordre d'une dizaine d'heures pour les mélanges résine - peroxyde. Passé ce temps, la viscosité de la résine est telle, qu'elle empêche un bon écoulement et une bonne utilisation de la résine. Cette durée de conservation dépend, pour une même résine de la nature et de la quantité de catalyseur incorporé. Nous avons donc pensé isoler physiquement le peroxyde de la résine. La technique sélectionnée est celle de la microencapsulation. La microencapsulation est utilisée depuis environ 50 ans et les microcapsules sont de nos jours largement utilisées dans l'industrie pharmaceutique, la cosmétologie mais aussi dans l'industrie agro-alimentaire. Les différentes méthodes de microencapsulation vont être présentées.

Les microcapsules de peroxyde sont alors testées. La rupture des microcapsules se fait par ultrasons et l'efficacité de cette méthode sera étudiée.

Enfin, nous comparerons la durée de vie en pot d'une résine catalysée, à celle de la résine contenant les microcapsules que nous qualifierons de résine pseudo-catalysée.

III.2. Les microcapsules.

Les microcapsules sont des produits solides constitués d'une enveloppe rigide contenant un liquide, un solide ou une substance pâteuse. Elles sont obtenues par divers procédés, tels que la coacervation ou la polymérisation interfaciale. Les microcapsules se présentent sous la forme d'une poudre dont la taille des particules est inférieure à 1250 μm et dont l'épaisseur de la paroi est généralement comprise entre 1 et 50 μm [1].

D'après cette définition, les techniques par applications successives d'un matériau d'enrobage par épandage, ou par pulvérisation ne répondent pas à cette définition et doivent être considérées comme des techniques d'enrobage [2-3].

Suivant la taille des capsules obtenues, l'appellation varie [1-2] :

- de 1 à 1250 μm : ce sont des microcapsules ;
- de 0,01 à 1 μm : les capsules sont appelées nanocapsules. Celles-ci sont obtenues par polymérisation de micelles ;
- de 0,001 à 0,01 μm : les capsules sont des liposomes dont les parois sont des doubles couches phospholipidiques.

Depuis 1990 [4], les sphéroïdes médicamenteux ont été définis. Ce sont des produits solides contenant un ou plusieurs principes actifs, et qui ont diamètre inférieur à 2,8mm.

Selon le diamètre on distingue deux sortes de sphéroïdes médicamenteux :

- les minigranules dont le diamètre est compris entre 1,0 et 2,8 mm. Ils sont utilisés en qualité de constituant d'une forme pharmaceutique telle que les gélules.
- les microgranules ont un diamètre inférieur à 1mm. Ils sont généralement obtenus par un procédé tel qu'ils s'individualisent au sein d'un liquide à une ou plusieurs phases, renfermant initialement tous les composés nécessaires à leur formation (par exemple : procédés de coacervation ou de séparation de phases ou procédés utilisant les réactions interfaciales).
- les nanogranules ont des diamètres inférieurs à 1 μm .

Les microcapsules que nous allons synthétisées (1 à 1250 μm) pourraient être appelées microgranules. Les microgranules, ayant une connotation pharmaceutique, nous utiliserons le terme de microcapsules.

III.3.Applications.

Le premier produit commercialisé utilisant des microcapsules est le papier copie sans carbone. Ce produit est commercialisé depuis 1950 par le National Cash Register Company (NCR) [5], et reste de nos jours l'application la plus importante de la microencapsulation : 100000 tonnes de papier contenant environ 15000 tonnes de microcapsules [6].

La microencapsulation a maintenant de nombreuses autres applications et dans divers domaines : industrie chimique, pharmaceutique, alimentaire, chimie fine, agrochimie, produits domestiques, cosmétiques, peintures, parfums, désinfectants, insecticides [6-8].

L'intérêt de la microencapsulation est donc très varié [9] :

- séparer des produits incompatibles ;
- augmenter la stabilité d'un produit ;
- transformer un liquide en solide ;
- réduire la volatilité ou l'inflammabilité d'un liquide ;
- masquer les goûts ;
- réduire la toxicité d'un produit ;
- assurer la protection de l'environnement ;
- obtenir des particules de tailles calibrées ;
- contrôler le relargage des produits.

III.4. Méthodes de préparation.

Il existe 3 processus majeurs de microencapsulation :

- méthodes par polymérisation interfaciale ;
- méthodes physiques ;
- méthodes par séparation de phases.

III.4.1. Polymérisation interfaciale.

Les polymérisations interfaciales sont majoritairement des polycondensations. Pour réaliser une polycondensation interfaciale, deux monomères sont dissous dans deux solvants non miscibles. Pour former une enveloppe polyamide (Nylon 6-10), un dichlorure d'acide (chlorure de sebaçoyle) est solubilisé dans un solvant organique et l'hexaméthylène diamine ainsi que le produit à encapsuler sont solubilisés dans une solution aqueuse. Le polyamide se forme à l'interface des deux phases. La diffusion de l'hexaméthylène diamine vers la phase organique est inférieure à la vitesse de formation du polyamide. L'enveloppe se forme donc à l'interface [37, 9]. Cette polymérisation interfaciale permet de microencapsuler des produits solubles en phase aqueuse, ou des liquides miscibles à l'eau. Certaines conditions sont impératives pour que cette encapsulation ait lieu :

- le produit à encapsuler doit être inerte chimiquement vis à vis du monomère ;
- la vitesse d'hydrolyse du chlorure d'acide doit être inférieure à la vitesse de formation du polymère.

La polyaddition est une autre possibilité pour la polymérisation interfaciale. Le monomère étant dissout dans la solution aqueuse, la polymérisation est initiée par un catalyseur présent dans la phase organique. Le polymère formé est insoluble dans la phase aqueuse.

Le polymère agent filmogène peut être un polyamide, polyester, polyacrylamide, polyuréthane ou polyurée.

III.4.2.Méthodes physiques

Différentes méthodes physiques de microencapsulation sont décrites dans la littérature [3-9].

- la fluidisation permet de mettre en suspension des particules, sur lesquelles est dispersé un agent filmogène (polymère, corps gras). Cette technique ne permet d'encapsuler que des produits solides, ou des liquides congelés. Dans ce dernier cas, le lit fluidisé doit permettre la congélation. L'agent filmogène utilisé doit être soluble dans des solvants volatils. C'est une méthode rapide, dont la durée dépend de nombreux paramètres (épaisseur de film, quantité de produit à encapsuler et surface spécifique des particules, agent filmogène).
- une seconde méthode physique d'encapsulation est le procédé électrostatique. La dispersion dans deux aérosols de l'agent filmogène et des particules à encapsuler, chargés tous les deux de signes opposés permet à l'enveloppe de se créer par interactions électrostatiques. Le chargement électrostatique de l'agent filmogène et des particules à encapsuler est provoqué par effet "corona".
- une troisième méthode consiste à mettre en suspension dans l'agent filmogène les particules à encapsuler. La solidification de la membrane est réalisée par pulvérisation de la suspension. Cette pulvérisation permet d'évaporer le solvant contenant le polymère "spray drying", ou de refroidir l'agent filmogène préalablement fondu "spray congealing".
- les méthodes par centrifugation et extrusion permettent de propulser les particules à encapsuler à travers un film de polymères.
- la dernière méthode d'encapsulation utilise le phénomène de métallisation par sublimation. L'agent filmogène utilisé est une substance inorganique (or, aluminium, zinc, argent, oxydes métalliques) qui est vaporisée à chaud dans une chambre à vide (10^{-2} à 10^{-5} mm Hg) et qui se condense sur les particules à encapsuler froides.

III.4.3.Séparation de phases.

Deux sortes de séparation de phases peuvent être utilisées pour préparer des microcapsules :

- la séparation de phases organiques [5].
- la séparation de phases aqueuses.

Ces deux méthodes complémentaires sont basées sur le même principe. L'encapsulation par séparation de phases organiques permet d'encapsuler des produits solubles dans l'eau. Cependant, l'encapsulation par séparation de phases aqueuses de produits insolubles dans l'eau est la plus usitée. Nous allons donc décrire les principaux points de cette dernière méthode d'encapsulation, que nous avons choisie dans le cadre de nos travaux. En effet le peroxyde de méthyléthylcétone que nous utilisons, est solubilisé dans le diméthyl phtalate, et il n'est pas soluble dans l'eau.

Les termes de "coacervats" ou de "coacervation" ont été introduits par Bungenberg de Jong et Kruyt [10] dès 1929 pour décrire le phénomène de séparation, à partir d'une solution colloïdale, et la formation de fines gouttelettes individualisées, et non d'agrégats. Etymologiquement, le terme coacervat provient du latin *co* (*cum*) : association, simultanéité, et *acervus* : agglomérat.

La plupart des substances macromoléculaires donnent, en présence de solvants, des solutions colloïdales. Lorsque celles-ci sont soumises à des changements de composition, de pH ou de température, les forces d'attraction entre les molécules du colloïde sont plus fortes que celles qui les lient au solvant et une nouvelle phase apparaît constituée de gouttelettes riches en substance macromoléculaire, appelées coacervat. Cette phase liquide riche en colloïde est en équilibre avec la solution pauvre en colloïde qui est appelée surnageant ou liquide d'équilibre.

Kruyt et Overbeek [11] indiquent : "*la coacervation consiste donc en une accumulation des particules, où il se trouve encore un peu d'eau grâce au reste de charge et d'hydratation*" (Figure III-1).

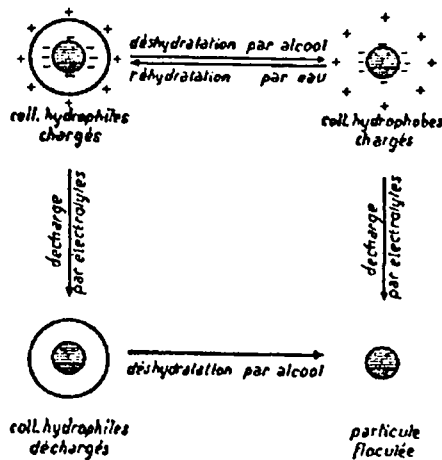


Figure III-1: Représentation du phénomène de coacervation, d'après Kruyt et Overbeek [11].

Les deux types de coacervation ont été définis par Bungenberg de Jong en 1949 [12] : la coacervation simple, et la coacervation complexe.

Initialement la coacervation était dite simple si les groupements ionisés de la macromolécule n'intervenaient pas dans le procédé. Le concept de coacervation a depuis été élargi, à la séparation de phase d'une solution ne contenant qu'une seule macromolécule. La coacervation simple résulte du déplacement de la couche d'eau associée aux macromolécules, sous l'action de substances hydrophiles, d'ions ou d'autres molécules qui diminuent la solubilité de la macromolécule.

La coacervation complexe résulte d'interactions électrostatiques entre colloïdes de charges opposées. Cette coacervation complexe dépend de nombreux paramètres parmi lesquels : le pH, la présence d'électrolytes, la température etc.

III.4.3.1. Principales utilisations des coacervats.

La principale utilisation des coacervats est la microencapsulation de particules liquides ou solides. Cette microencapsulation, qui a été décrite par de nombreux auteurs [6-9, 13-14] se déroule en cinq étapes successives :

- préparation de la solution colloïdale et dispersion de la substance (solide ou liquide) à encapsuler dans cette solution dont le pH et la température sont fixés ;

- séparation de phases et formation d'un système ternaire par addition d'électrolytes, modifications de concentration, de pH ou de température entraînant la diminution de la solubilité du colloïde ;
- encapsulation de la substance dispersée. La formation de la paroi liquide peut se faire par deux mécanismes qui peuvent être concomitants :
 - ◆ par adsorption de gouttelettes de coacervat à sa surface qui se réunissent ensuite par coalescence en une paroi continue,
 - ◆ une seule gouttelette de coacervat entoure une ou plusieurs particules ;
- durcissement de la paroi qui commence généralement par la gélification du coacervat déposé sur les particules de produit par refroidissement (généralement à des températures inférieures à 10°C), puis stabilisation de la paroi des microcapsules par addition de formol ou de glutaraldéhyde ;
- séparation des microcapsules afin d'obtenir des particules solides.

Les quatre premières étapes sont présentées Figure III-2 :

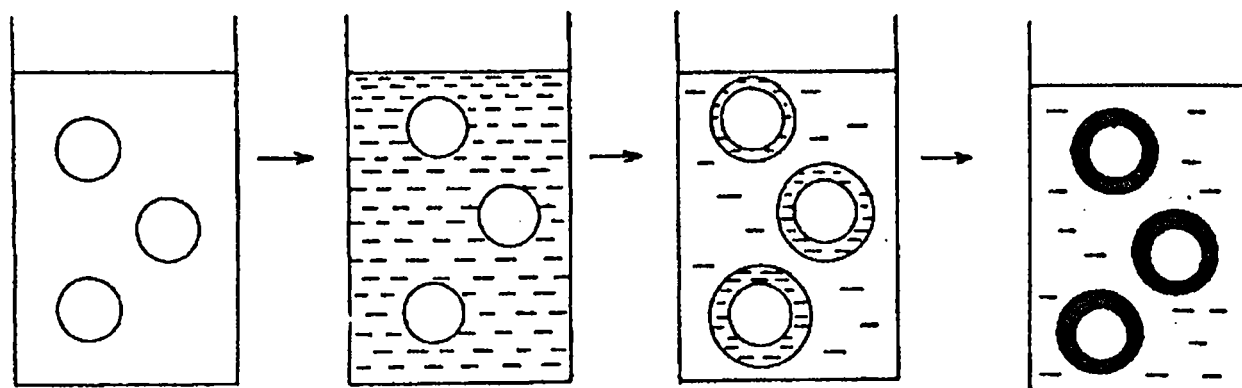


Figure III-2 : Schéma général des 4 premières étapes de la microencapsulation [3].

La coacervation a d'autres applications. En effet, elle peut être utilisée comme procédé de séparation : de protéines [15], de matières organiques et de métaux pour la dépollution [16].

Des travaux sur la formation de coacervat inorganique de polyphosphates sont menés au sein du Laboratoire du Pr. Vast de l'Université de Lille I. Ces coacervats sont utilisés comme précurseurs

de verres et de vitrocéramiques [17-19] en vue d'utilisations industrielles et une étude approfondie sur la coacervation simple de systèmes polyphosphates/électrolytes (CaCl_2 , FeCl_2) a récemment été menée par F. Gomez [20].

III.4.3.2. Facteurs influençant la coacervation et la microencapsulation.

De nombreux paramètres influençant la coacervation sont étudiés dans la littérature : température de réaction, force ionique, concentration en colloïdes, rapport massique des colloïdes, pH. A cette liste non exhaustive viennent s'ajouter les paramètres propres à la microencapsulation : état physique du produit à encapsuler (liquide ou solide), granulométrie du produit dans le cas d'un solide, vitesse d'agitation pour former une émulsion dans le cas d'un liquide, temps de réaction.

Une étude systématique de tous ces paramètres dans le cadre de notre étude n'est pas envisageable. Cependant, nous allons étudier l'importance de quelques paramètres fondamentaux.

III.4.3.2.1. Nature des macromolécules utilisées.

Nous utilisons des coacervats de gélatine/gomme arabique. L'utilisation d'autres macromolécules est décrite dans la littérature : albumine, dérivés de la cellulose (carboxy-méthylcellulose, acétate phtalate de cellulose, éthylcellulose, nitrocellulose, hydroxy-cellulose) [8], polyphosphates [17-20].

Les quantités de colloïdes utilisées varient de 1% à 7% en masse, mais la plupart des applications industrielles mettent en jeu de 3% à 30% de colloïdes. Ceci correspond, en fonction de la surface du produit à encapsuler et des conditions opératoires, à une épaisseur de membrane de 1 à 200 μm [8].

La gélatine est obtenue par traitement chimique d'os et de peau de veau ou de porc [6]. Il existe deux types de gélatine : la gélatine A est issue d'un traitement acide, et la gélatine B est issue

d'un traitement basique. Ces gélatines ont des point isoioniques ^(a) différents. En effet, suivant le type de gélatine, le nombre de groupements $-NH_2$ et $-COOH$ varie dans la protéine. Le point isoionique de la gélatine A issue d'un traitement acide se situe à pH 8-9,5, celui de la gélatine B est aux environs de pH 4-5. La gélatine est chargée positivement ($-COOH$ et $-NH_3^+$) à des pH inférieurs au point isoionique et négativement ($-COO^-$ et $-NH_2$) à des pH supérieurs.

La gomme arabique, appelée également acacia, est une substance d'exsudation fournie par *l'Acacia arabica* et diverses autres sortes de légumineuses. C'est un polysaccharide composé principalement d'arabanes et de galactanes [21]. Cette macromolécule possède des groupements hydroxyles mais surtout des groupements de type acide carboxylique, qui lui confèrent un caractère anionique dès que le pH est supérieur à 2,5.

III.4.3.2.2. Influence de l'agent de coacervation.

Les agents de coacervation sont utilisés dans le cas de coacervation simple. Les principaux travaux sur la coacervation simple ont été menés par deux équipes : Phares et coll. [22] ainsi que par Nixon et coll. [23-26].

Pour le système gélatine-eau-éthanol, les électrolytes ont tendance à empêcher la coacervation [24]. En effet, ces ions masquent les groupements chargés de la gélatine, provoquant ainsi une diminution des interactions attractives inter et intra moléculaires. Un classement pour les cations et les anions a été établi. Pour le système gélatine-eau-sulfate de sodium, l'ajout d'électrolytes, a un effet négligeable sur la coacervation, l'agent de coacervation étant lui même un électrolyte. Le pH dans ce dernier cas a peu d'incidence sur la coacervation.

La coacervation d'un système gélatine - eau - éthanol est comparable à la coacervation complexe d'un système de type : gélatine⁽⁺⁾- eau - acacia⁽⁻⁾ [23-26]. Dans les deux cas la séparation de phases résulte d'une interaction attractive de charges. Dans la coacervation complexe les deux colloïdes sont chargés de manières opposées et cette interaction de charge provoque la

^a Point isoionique : pH pour lequel il y a autant de groupes $-COO^-$ que de $-NH_3^+$ (ou autres ions acides ou basiques)

Point isoélectrique : en présence d'autres ions, ces derniers peuvent se fixer sur la protéine. Dans ce cas on doit distinguer point isoionique et point isoélectrique qui est le pH pour lequel la protéine n'est pas chargée.

coacervation. La coacervation simple avec un non électrolyte est due aux interactions des sites négatifs et positifs de la gélatine. Les deux coacervations sont affectées par le pH et les impuretés électrolytiques. Suite à ces études, Nixon et coll. proposent une préparation de microcapsules contenant de la sulphamérazine par coacervation simple de la gélatine [25].

III.4.3.2.3. Influence du pH.

Le pH est un paramètre souvent primordial lors de la coacervation et lors du phénomène de microencapsulation. De nombreux travaux décrits dans la littérature décrivent les moyens d'atteindre expérimentalement le pH optimal de coacervation. Le pH influe sur la coacervation complexe mais aussi dans certains cas sur la coacervation simple.

Nixon et coll. étudient l'effet du pH sur la coacervation simple pour les systèmes : gélatine-eau-éthanol et gélatine-eau-sulfate de sodium [26]. La coacervation d'une solution à 10% de gélatine nécessite moins d'agent coacervant qu'une solution à 5% car la gélatine est déjà dans un état d'agrégation plus avancé. Suivant la qualité et l'origine de la gélatine, la coacervation n'a lieu que dans certaines zones de pH. En dehors de ces zones, il y a floculation^(a) et non plus coacervation. Les diagrammes ternaires des systèmes étudiés, permettent de connaître les zones de coacervation. Le pH influe sur deux facteurs qui gouvernent la coacervation : les interactions intra et inter-moléculaires dues aux charges du polyélectrolyte qui ont tendance à provoquer la floculation, et l'hydratation de la gélatine qui a tendance à solubiliser la gélatine. A des pH éloignés du point isoionique, les interactions électrostatiques minimales et l'hydratation plus élevée de la gélatine, tendent à supprimer la coacervation. Pour que cette dernière ait lieu, l'ajout d'un agent déshydratant (éthanol) s'avère nécessaire.

Pour la coacervation complexe, deux macromolécules polyioniques sont généralement impliquées. Dans le cas d'un coacervat gélatine - gomme arabique, la coacervation a lieu dans une gamme de pH où les deux polyions portent des charges opposées. En théorie, la coacervation

^a Floculât : destruction de la stabilité d'une suspension colloïdale ; les grains se soudent deux à deux, puis se rassemblent en amas plus importants qui grossissent.

entre la gélatine et la gomme arabique a lieu entre $\text{pH}=2,3$, et le pH correspondant au point isoionique de la gélatine. En pratique cette zone de pH est beaucoup plus restreinte.

Burgess et coll. étudient la coacervation complexe de différents systèmes : gélatine/gomme arabique, gélatine A/gélatine B [27-29]. Le pH de coacervation maximum se situe bien sûr entre les deux pH isoélectriques des deux gélatines. La gélatine A est chargée positivement alors que la gélatine B est chargée négativement. Ce pH optimal pour la coacervation peut être déterminé à l'aide de la courbe pH -potentiel ζ (zéta) ^(a) [27-29]. A ce pH correspond une équivalence de charges entre les différents colloïdes : c'est le pH d'équivalence électrique des colloïdes. Les auteurs étudient le volume de coacervat obtenu en fonction du pH . La courbe présente un maximum qui correspond au pH optimal.

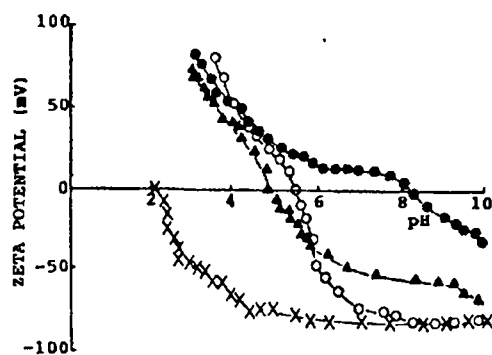


Figure III-3 : Effet du pH sur le potentiel ζ : Acacia(x), albumine(▲), gélatine A(●), gélatine B (○).

Le pH optimal de coacervation gélatine A/gomme arabique (1/1) est de 3,8 , et pour la coacervation gélatine B/gomme arabique il est de 3,6. Sur la Figure III-3, ce pH correspond au pH auquel la charge portée par la gomme arabique est la même que celle portée par la gélatine A. Pour un système gélatine A/gomme arabique (1/1), la coacervation a lieu sur une plus large gamme de pH que le système gélatine B/gomme arabique : 2,6-5,6 au lieu de 2,6-4,6. La densité de charge, au pH optimal, sur les macromolécules est nettement supérieure pour le système gélatine (A ou B)/gomme arabique que pour le système gélatine A/gélatine B.

^a Potentiel zéta : potentiel électrocinétique (mV) existant entre la surface séparant les parties fixes et mobiles et le sein du liquide.

Une autre méthode pour déterminer le pH optimal de coacervation consiste en l'étude de la viscosité d'un mélange de deux sols^(a) de gélatine et de gomme arabique à différents pH.

Les charges positives et négatives des macromolécules pouvant être considérées comme des dipôles électriques, s'attirent et provoquent ainsi une diminution de volume des macromolécules, ce qui se traduit par une diminution de la viscosité [3]. Au pH optimal, la quantité d'eau contenue dans le coacervat est minimale, le nombre de dipôles électriques en interaction est maximal et la viscosité du mélange de sols passe par un minimum. Ce pH est appelé point d'inversion. A ce pH il existe un maximum d'interactions électrostatiques entre la gélatine et la gomme arabique.

III.4.3.2.4. Influence de la taille et de la nature de la substance à encapsuler.

Nixon et coll. [25] pensent que la taille du produit à encapsuler ne limite pas la possibilité qu'ont les gouttes de coacervat à les enrober. Ces auteurs précisent, que la microencapsulation a lieu quand le produit est préalablement dispersé dans la solution de gélatine, mais aussi quand le produit est ajouté au coacervat déjà formé. La microencapsulation peut se produire selon deux mécanismes :

- soit les particules à encapsuler sont dispersées dans la solution de gélatine et elles agissent comme des germes autour desquels les gouttes de coacervat se forment ;
- soit les gouttes de coacervat en présence de particules à encapsuler vont s'adsorber à leur surface.

Une précédente étude publiée par la même équipe [23] souligne que la taille des gouttelettes de coacervat peut être fortement modifiée par la nature des produits à encapsuler. Ainsi, des coacervats obtenus par ajout d'éthanol ont une taille voisine de 40 μm , mais en présence de 1% d'acide acétylsalicylique leur taille est réduite à 2 ou 3 μm .

* Sol : système colloïdale dont le milieu de dispersion est un liquide, et la phase dispersée solide.

Dans le cas d'une microencapsulation par coacervation complexe d'alcool stéarylique, Madan et Luzzi [30] ont observé que la taille d'une goutte de coacervat est voisine de 40 μm et que les particules d'alcool stéarylique de 81 à 213 μm étaient complètement recouvertes de coacervat. Pour les tailles de particules supérieures à 213 μm , l'encapsulation était incomplète. Plusieurs hypothèses sont émises pour expliquer cette observation :

- mouillabilité différente suivant la taille des particules ;
- des densités différentes entre le coacervat qui a tendance à décanter tandis que l'alcool stéarylique moins dense remonte en surface ;
- un nombre plus faible de gouttelettes de coacervat nécessaires pour les plus petites particules.

III.4.3.2.5. Durcissement et isolement des microcapsules.

Le produit solide ou liquide est encapsulé. La difficulté se situe au niveau de la récupération des microcapsules à l'état sec. Plusieurs étapes sont à distinguer :

- refroidissement brutal de la suspension ou de l'émulsion ;
- durcissement chimique par action du formol ;
- séchage des microcapsules.

La séparation des microcapsules par simple filtration conduit généralement à la formation d'une masse gélatineuse [31]. Ce "gâteau" par dessiccation durcit, et la mise sous forme de poudre fine par broyage mécanique provoque la rupture des parois des microcapsules. Une grande partie du produit n'est plus encapsulée [25].

Certains auteurs proposent de diluer le mélange contenant les microcapsules soit, avec un large excès de la solution d'agent de coacervation (cinq fois le volume de départ), soit avec une solution aqueuse d'éthanol à 30%, soit avec une solution aqueuse de sulfate de sodium à 7% [25], ou simplement avec de l'eau [31]. D'autres auteurs proposent d'attendre plusieurs heures la sédimentation, puis de séparer les eaux mères avant de procéder à la gélification de la paroi des microcapsules [22]. Pour éviter la formation d'un "gâteau" lors de la filtration, de nombreux

auteurs préconisent l'emploi d'alcools aliphatiques solubles dans l'eau qui permettent de déshydrater partiellement la paroi des microcapsules, provoquant ainsi la précipitation des colloïdes. L'effet déshydratant de l'éthanol est trop fort, et il favorise l'agglomération des microcapsules. L'isopropanol permet d'obtenir une fine poudre sans altérer la paroi de la microcapsule. L'utilisation d'isopropanol se fait généralement à 5°C [25].

Classiquement, le durcissement se fait par utilisation d'un aldéhyde comme le formol, ou le dialdéhyde glutarique. Ce sont des agents de réticulation des coacervats gélatine - gomme arabique, et cette réticulation provoque l'insolubilité du coacervat traité [32]. Les groupements aminés de la gélatine réagissent avec les groupements aldéhydiques pour former dans un premier temps des groupements méthylol hautement réactifs, qui réagissent de nouveau pour donner des bases de Schiff [3, 32]. La gomme arabique n'intervient pas dans cette réaction. La réticulation peut être inter ou intra-moléculaire. La durée de la "formalisation" doit être contrôlée car elle entraîne une réticulation plus ou moins forte, ce qui joue sur la perméabilité de la membrane.

La dernière étape est la récupération des microcapsules sous la forme d'une fine poudre séchée. Cette opération est délicate. Généralement il y a dilution de la solution colloïdale contenant les microcapsules de manière à ce que la teneur en colloïde soit inférieure à 1%. Actuellement, il semble qu'un traitement des microcapsules dans de l'isopropanol à 70% soit la meilleure méthode pour récupérer après filtration une poudre séchée à température ambiante [33]. Les microcapsules peuvent aussi être obtenues par centrifugation. Finalement, le produit obtenu est séché à une température adéquate.

Les noyaux enrobés peuvent être constitués d'une ou plusieurs particules solides ou de gouttelettes liquides, contenant éventuellement le principe actif en solution, suspension ou émulsion. Les microcapsules prendront alors des configurations différentes (Figure III-4).

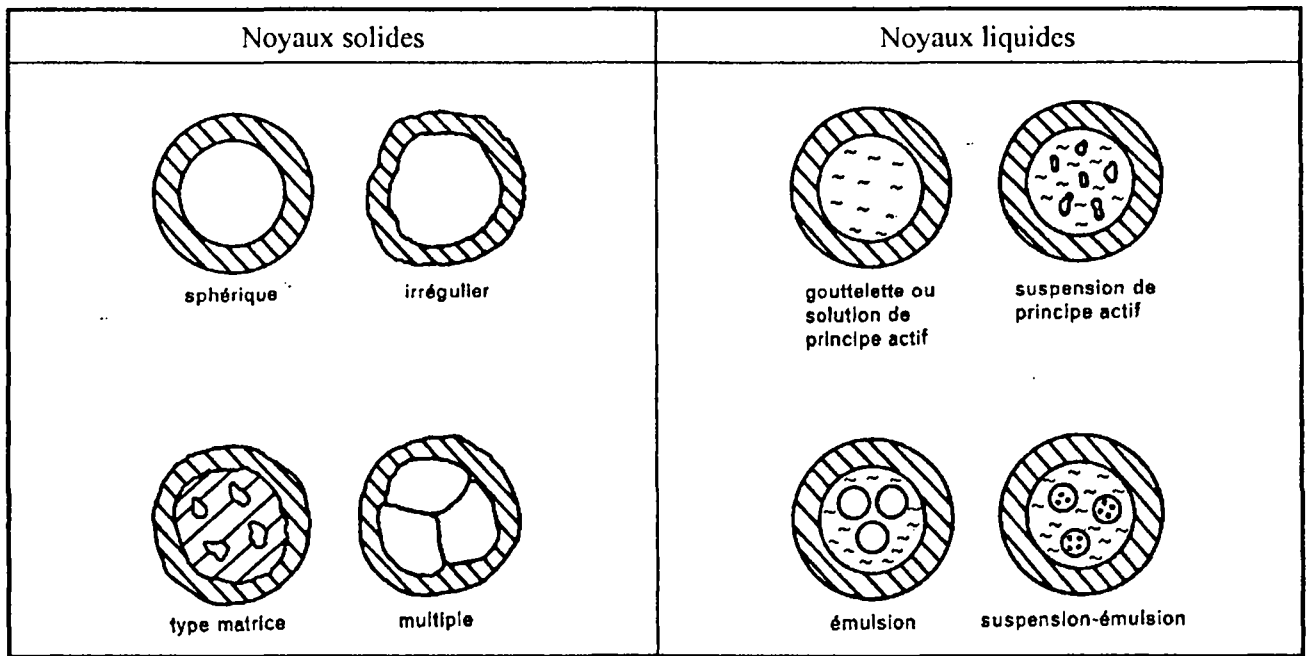


Figure III-4 : Différentes configurations de microcapsules d'après Doelker et Buri [9].

Il est donc possible d'obtenir des microcapsules bien dissociées, et des regroupements de microcapsules appelés agrégats. Les microcapsules de ces agrégats peuvent contenir différents produits, mais chacune des particules est encapsulée à part entière [8].

III.4.3.2.6. Libération des substances encapsulées.

De nombreuses techniques permettent la libération du produit encapsulé [8-9] :

- par pression, entraînant ainsi une rupture mécanique de l'enrobage ;
- par chauffage, c'est à dire principalement par fusion de l'enrobage ;
- par diffusion à travers la paroi ;
- par biodégradation comme l'hydrolyse enzymatique de la paroi ;
- par dissolution de la paroi.

La microencapsulation étant très utilisée en industrie pharmaceutique, la libération du principe actif est largement étudiée dans des conditions "biologiques".

L'encre des microcapsules du papier copie sans carbone (carbonless copy) est relâchée par pression du stylo [6]. Pour la rupture de microcapsules plusieurs brevets présentent des actions mécaniques (pression, abrasion) ou l'utilisation de la chaleur [34--40].

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à une méthode originale utilisant les ultrasons [41]. La membrane de la microcapsule est rompue à l'aide d'une énergie ultrasonique. Cette méthode a été sélectionnée pour plusieurs raisons :

- les microcapsules sont des particules très fines ($100\mu\text{m}$) qui vont être incorporées de manière homogène dans la résine polyester. Les méthodes mécaniques ne nous semblent donc pas très adaptées pour rompre les microcapsules dans cet environnement.
- nous n'avons pas retenu le relargage par chauffage, car l'initiation de la polymérisation se ferait localement au niveau du point chaud et, la polymérisation ne se propagerait pas à la totalité du milieu qu'à condition d'utiliser plusieurs points chauds répartis judicieusement dans le milieu.

Les ultrasons se propagent à travers le milieu, et permettent de rompre la paroi des microcapsules et relarguer le produit.

Un élément ("transducer" utilisant des éléments piezoélectriques) émettant des ultrasons est introduit dans le milieu. Durant la sonification, les ultrasons créent un effet de cavitation. Les ultrasons se propagent dans le milieu. Il y a alors formation de microbulles qui sont extrêmement énergétiques et induisent des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères et des élévations de température. Le résultat final de ces ultrasons est la rupture de la paroi.

Chandler et coll. [41] préconisent une gamme de fréquence de 5 à 500 kHz et préférablement entre 20 et 100 kHz pour les ultrasons émis. Des puissances de plusieurs kilowatts sont nécessaires pour rompre la capsule. L'épaisseur de la paroi des microcapsules doit être relativement fines pour être rompues par les ultrasons qui se propagent à travers le milieu.

III.5. Résultats et discussion.

III.5.1. Le coacervat.

III.5.1.1. Effet du pH sur la coacervation.

Pour déterminer le pH optimal de coacervation, nous suivons l'évolution de la masse de coacervat sec formé, et de l'extrait sec du surnageant en fonction du pH [27-29].

Deux solutions de gélatine A et de gomme arabique à 3% sont mélangées à 40°C. Le pH de coacervation varie de 3,0 à 4,0. Après 2h d'agitation le coacervat est séparé de son surnageant par centrifugation. Les extraits secs (passage à l'étuve à 60°C) des surnageants et des coacervats sont pesés avec précision. L'évolution de l'extrait sec du coacervat pour un mélange gélatine A/gomme arabique 1/1 en fonction du pH du milieu réactionnel est présentée Figure III-5.

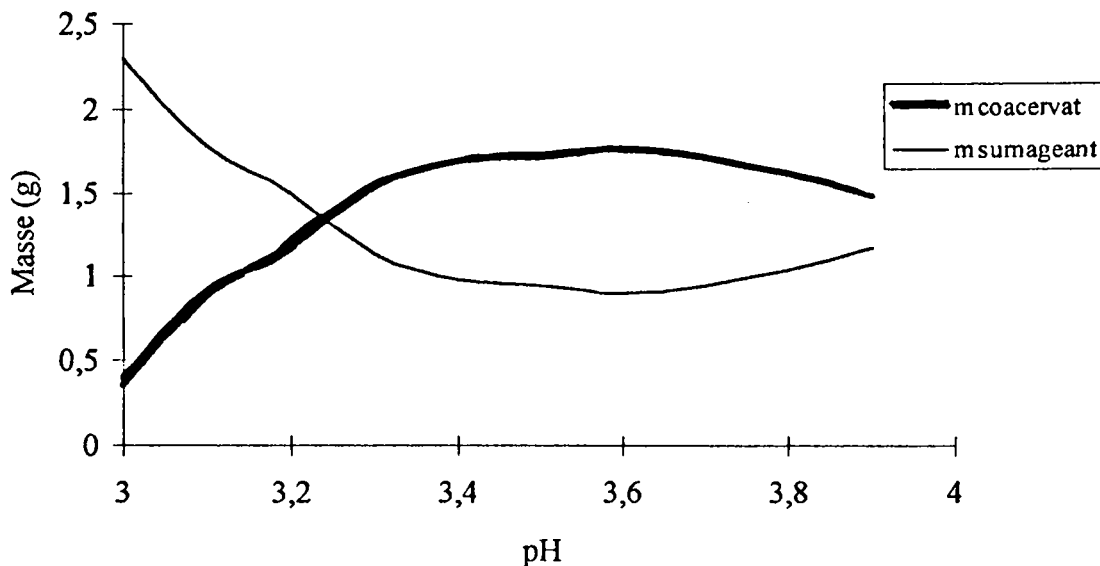


Figure III-5 : Effet du pH sur les masses d'extraits secs de coacervat et de surnageant, pour une coacervation gélatine/gomme arabique (1/1) menée à 40°C.

La courbe expérimentale obtenue passe par un maximum à pH 3,6. Mais la coacervation gélatine A/gomme arabique se produit sur une gamme de pH allant de 3,0 à 4,4. Ces résultats sont en

accord avec ceux décrits dans la littérature [12, 24-26,]. Quand le pH est graduellement abaissé à partir de pH 9,0, un trouble distinct apparaît dès pH 4,4 dans le mélange de sols. Ce trouble persiste jusqu'à pH 3,0. Mais à des pH inférieurs, le volume de coacervat recueilli après centrifugation est trop faible pour être quantifié.

Nous travaillerons donc précisément à pH 3,6, car le rendement en coacervat diminue très fortement à quelques dixièmes d'unité de pH près. A pH 3,0, la masse d'extrait sec de coacervat a été divisé par 5 par rapport à celle obtenue à pH 3,6.

III.5.1.2. Effet de la température sur la coacervation.

Veis et Aranyi [42] ont étudié l'influence de la température sur la coacervation entre les gélatines A et B. Pour déterminer l'influence d'un écart de température de plus ou moins 5°C, nous avons réitéré la série d'expériences précédente. La coacervation est alors menée à 35°C et 45°C (Figure III-6 et Figure III-7). Cette gamme de température envisagée est restreinte pour plusieurs raisons :

- à des températures supérieures à 65°C, la gélatine s'hydrolyse [43] ;
- à des températures inférieures à 35°C, et supérieures à 65°C, l'encapsulation ne se fait pas de manière satisfaisante pour le système étudié[43] ;
- de plus, nous envisageons d'encapsuler des peroxydes. Ces produits se dégradent thermiquement.

Le pH optimal pour les trois températures étudiées est 3,6, mais la masse de coacervat obtenue est légèrement supérieure à 40°C. C'est donc à cette température et à ce pH que la microencapsulation par coacervation sera effectuée.

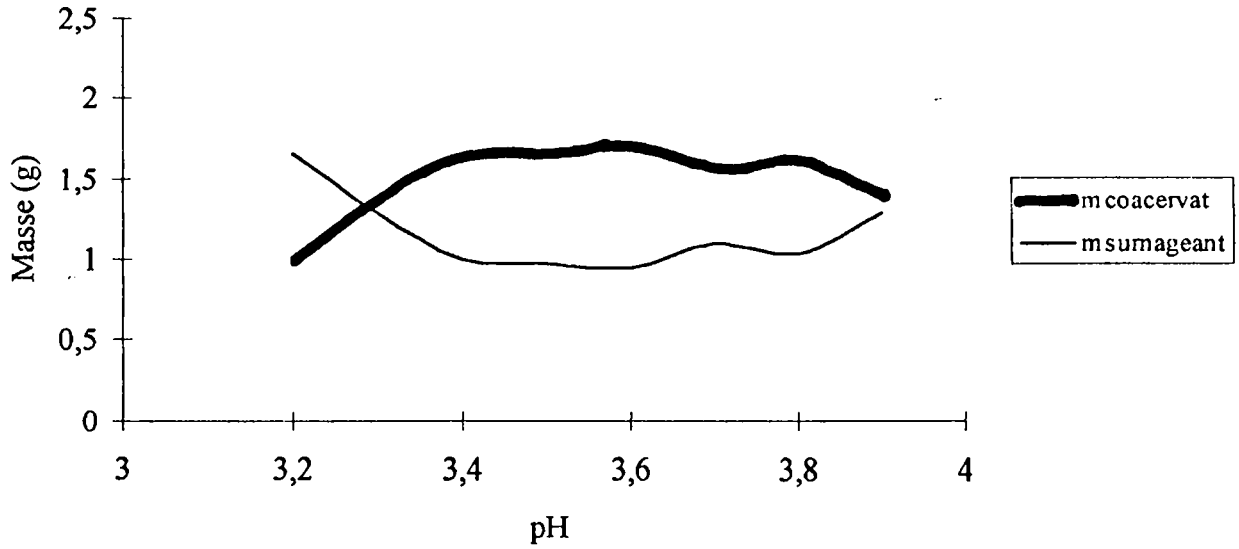


Figure III-6 Effet du pH sur les masses d'extraits secs de coacervat et de surnageant, pour une coacervation gélatine/gomme arabique (1/1) menée à 35°C.

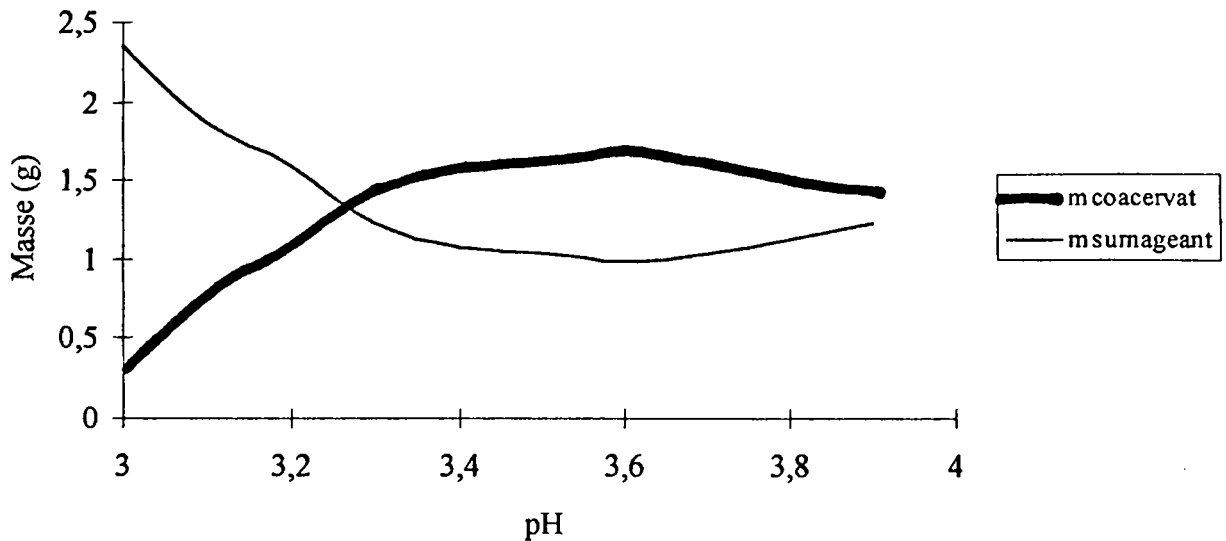


Figure III-7 : Effet du pH sur les masses d'extraits secs de coacervat et de surnageant, pour une coacervation gélatine/gomme arabique (1/1) menée à 45°C.

III.5.2. La microencapsulation.

III.5.2.1. Etude de l'émulsion.

La microencapsulation de trois sortes de peroxyde est envisagée :

- peroxyde liquide ;
- peroxyde solide ;
- peroxyde en suspension.

Nous continuons d'utiliser le peroxyde de méthyléthylcétone qui est liquide. Il faut réaliser une émulsion de ce peroxyde organique dans le sol de gomme arabique. De très nombreux mobiles d'agitation existent [44]. Nous avons utilisé un homogénéiseur ^(a), qui, à des vitesses de trois mille tours/minute (minimum) permet d'obtenir en quelques minutes une émulsion stable et des microgouttelettes de peroxyde de quelques microns.

Chaque étape de la microencapsulation est contrôlée visuellement à la loupe binoculaire (grossissement maximum de 100). Préalablement à la microencapsulation, il faut observer la formation de gouttelettes de coacervat. Il faut pour cela une agitation assez rapide, mais ne nécessitant pas un homogénéiseur. Une simple pâle d'agitation convient. Elle ne doit pas être trop tranchante, car les gouttelettes de coacervat sont fragiles et sensibles aux contraintes mécaniques. Une pâle type hélice, en Téflon est utilisée à 600 tours/minute. Les gouttelettes de coacervat ont des tailles d'environ 10 μm . Une fois ce paramètre choisi, la microencapsulation peut être effectuée. L'ordre des étapes est celui proposé par Luzzi et Gerraughty [31].

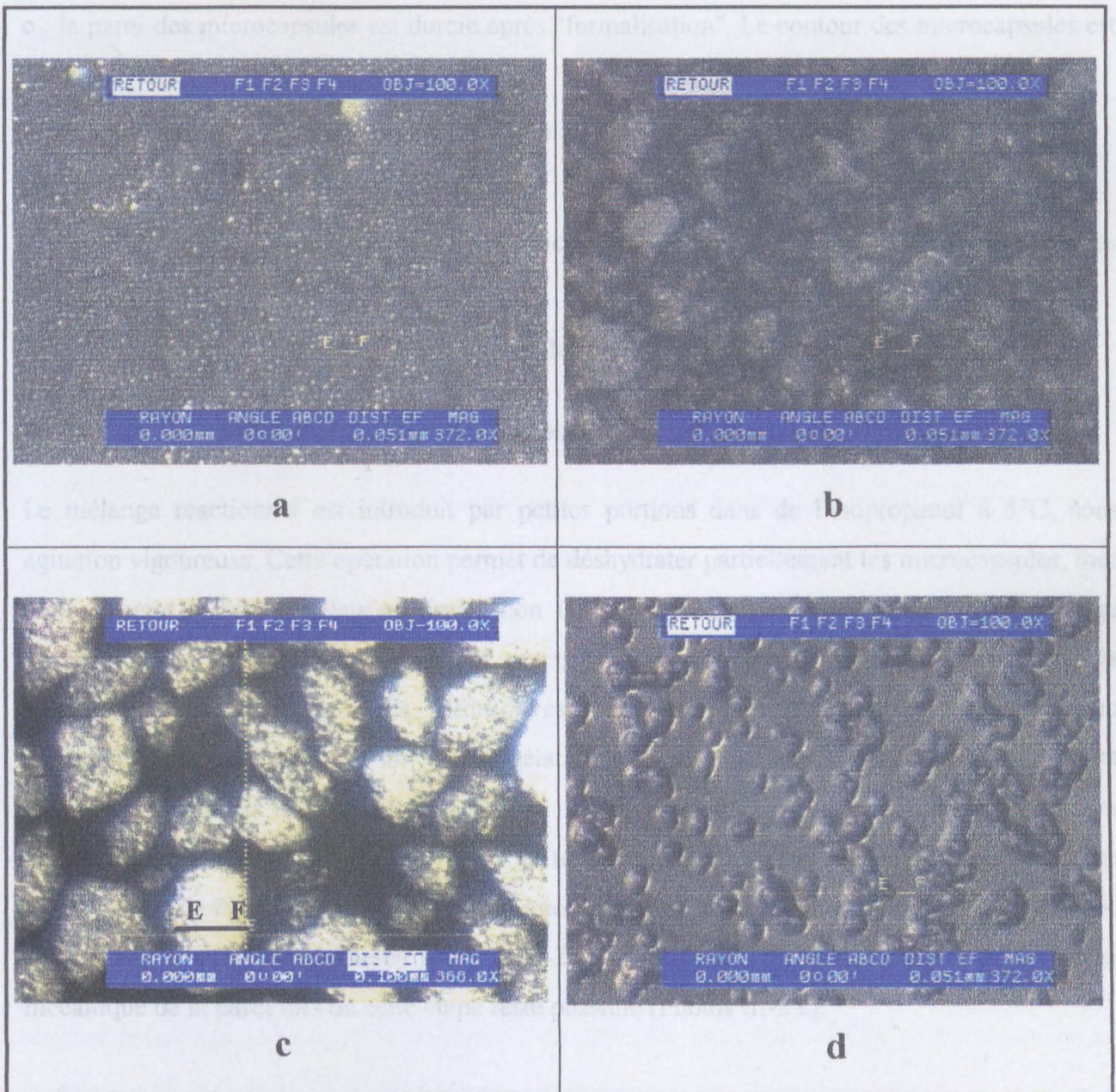
^a L'homogénéiseur utilisé a un moteur Polytron PT10-35 qui permet des agitations de 3200 à 27000 tours/minute.

III.5.2.2. Emulsion - Coacervation - Durcissement.

Les différentes étapes de la microencapsulation par coacervation sont présentées sur les **Photos III-1**. Le peroxyde, est dans un premier temps, introduit dans la solution de gomme arabique à 3%, et par utilisation d'un homogénéiseur, une émulsion de peroxyde dans la solution de colloïde est obtenue. A cette émulsion est ajoutée la solution de gélatine A. Le mélange se fait à 40°C, à un pH hors zone de coacervation. Tout en maintenant l'agitation, le pH du mélange est abaissé graduellement à 3,6. Les gouttelettes de coacervat se déposent autour des gouttelettes de peroxyde. Cette étape conditionne la réussite de la microencapsulation.

Le formol permettant le durcissement des microcapsules est alors ajouté puis la solution est lentement refroidie jusqu'à 10°C. Le pH de la solution est porté à 9. Cette étape permet de dissoudre les colloïdes ne participant pas à la coacervation. Les microcapsules préformées sont alors diluées dans de l'isopropanol à 5°C.

La conformation des microcapsules évolue en fonction de l'étape (**Photos III-1**).



Photos III-1: Différentes étapes du process d'encapsulation : émulsion (a) ; coacervation (b) ; formalisation (c), passage à pH9 (d).

a : la taille des gouttelettes de peroxyde obtenues après l'étape d'émulsion, est de l'ordre de 10 à 20 μm ;

b : les gouttelettes de coacervat se déposent autour du peroxyde et les microcapsules commencent à apparaître sous forme de microcapsules de tailles variables ;

c : la paroi des microcapsules est durcie après "formalisation". Le contour des microcapsules est nettement défini ;

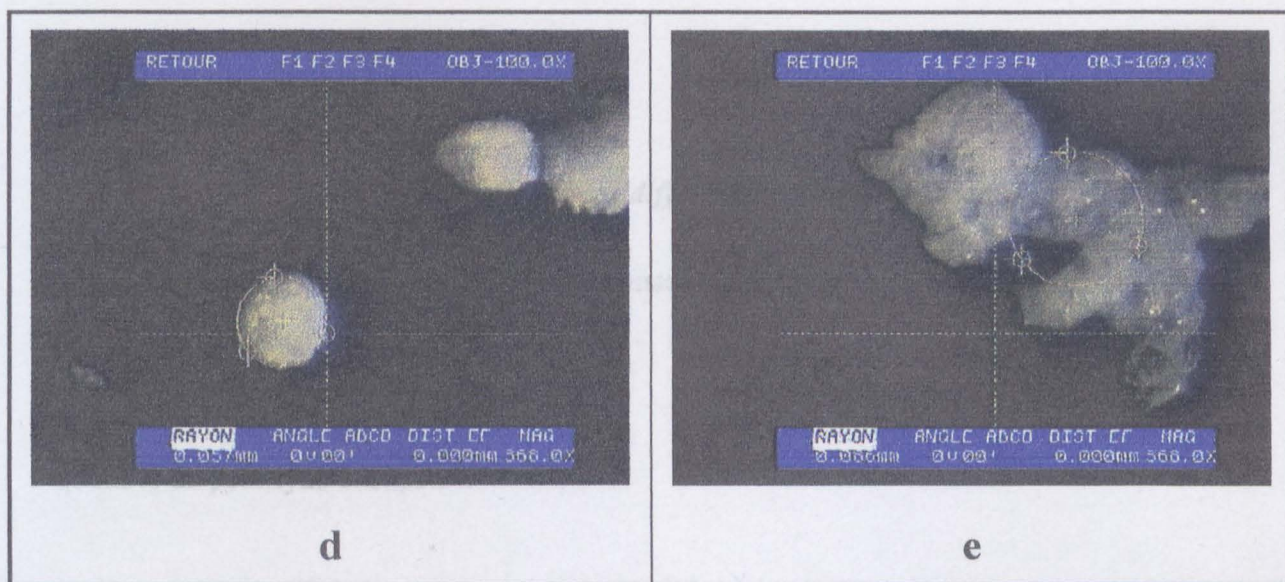
d : la taille des microcapsules varie d'une dizaine à une centaine de micromètres.

Après "formalisation", et passage à pH 9, les microcapsules sont formées, il reste à les isoler et les récupérer.

Une dernière étape est nécessaire pour obtenir les microcapsules sous forme de poudre.

III.5.2.3. Obtention des microcapsules sous forme de poudre fine.

Le mélange réactionnel est introduit par petites portions dans de l'isopropanol à 5°C, sous agitation vigoureuse. Cette opération permet de déshydrater partiellement les microcapsules, tout en les diluant afin d'éviter leur agglomération. Ce lavage à l'isopropanol permet aussi le passage en solution des colloïdes libres. Ceux-ci, seront éliminés lors d'une filtration ultérieure. Après trois lavages à l'isopropanol, la filtration est beaucoup plus rapide, et le produit obtenu partiellement séché n'a plus un aspect gélatineux mais granuleux. Les microcapsules sont doucement remuées à la spatule et, pour éviter qu'elles ne s'agglomèrent, sont étalées délicatement sur une plaque de verre à température ambiante. Cette opération permet l'évaporation de l'isopropanol résiduel. Les microcapsules sont alors obtenues sous forme d'une poudre très fine non agglomérée (Photos III-2 d). Malgré les précautions prises, une rupture mécanique de la paroi lors de cette étape reste possible (Photos III-2 e).



Le rendement d'encapsulation est de 50% :

Photos III-2: Microcapsules obtenues sous forme de fine poudre (d) ; rupture de la paroi. (e).

volume de butan en un rayon

Nous présentons maintenant les résultats des différentes microencapsulations que nous avons réalisées.

III.5.2.3 Influence de la quantité de peroxyde incorporé sur le

III.5.2.4. Dosage du peroxyde contenu dans les microcapsules.

rendement d'encapsulation.

Nous nous sommes bien sûr intéressés à la masse de microcapsules obtenue. Mais cette donnée ne nous permet pas de connaître la quantité de peroxyde encapsulé. Il faut pour cela doser le peroxyde présent dans les microcapsules.

Différentes méthodes permettant le dosage de peroxydes sont décrites : chromatographie en phase gazeuse, chromatographie liquide haute performance (HPLC), dosage iodométrique. Un dosage iodométrique des peroxydes est proposé par Silbert [45]. La méthode proposée est particulièrement intéressante car, en plus d'être simple et rapide à mettre en œuvre, elle permet le dosage, entre autre, de peroxydes de dialkyl. Ces peroxydes sont peu réactifs, et ils n'oxydent que lentement les iodures, même à des températures élevées. Silbert propose donc de catalyser cette oxydation par de l'acide perchlorique (HClO_4) ou par des ions ferriques. Le diiode ainsi formé est dosé classiquement en retour par du thiosulfate de sodium.

III.5.2.5. Résultats des différentes microencapsulations.

Lors de nos travaux, nous avons fait varier plusieurs paramètres :

- durée de l'étape d'émulsion ;
- durée de l'étape de coacervation ;
- quantité de peroxyde encapsulé.

Le rendement d'encapsulation est défini :

$$\text{rendement d'encapsulation} = \frac{\text{volume de Butanox M50 encapsulé}}{\text{volume de Butanox introduit}} \times 100$$

III.5.2.5.1. Influence de la quantité de peroxyde introduit sur le rendement d'encapsulation.

Pour connaître l'influence de la quantité de peroxyde mise en œuvre lors de la microencapsulation, nous avons réalisé, dans les mêmes conditions opératoires, la microencapsulation de différents volumes de catalyseur. Nous avons fait varier le volume de Butanox M50 de 1 à 80 ml.

Dans cette première série de manipulations,

- l'émulsion est faite à l'homogénéiseur à 3200 tours/minute, pendant 5 minutes,
- pour l'étape de coacervation, le milieu est maintenu sous agitation à l'aide d'une pâle (600 tours/minute) pendant 30 minutes.

L'évolution de la masse de microcapsules et du rendement d'encapsulation en fonction du volume de Butanox M50 introduit est présentée Figure III-8.

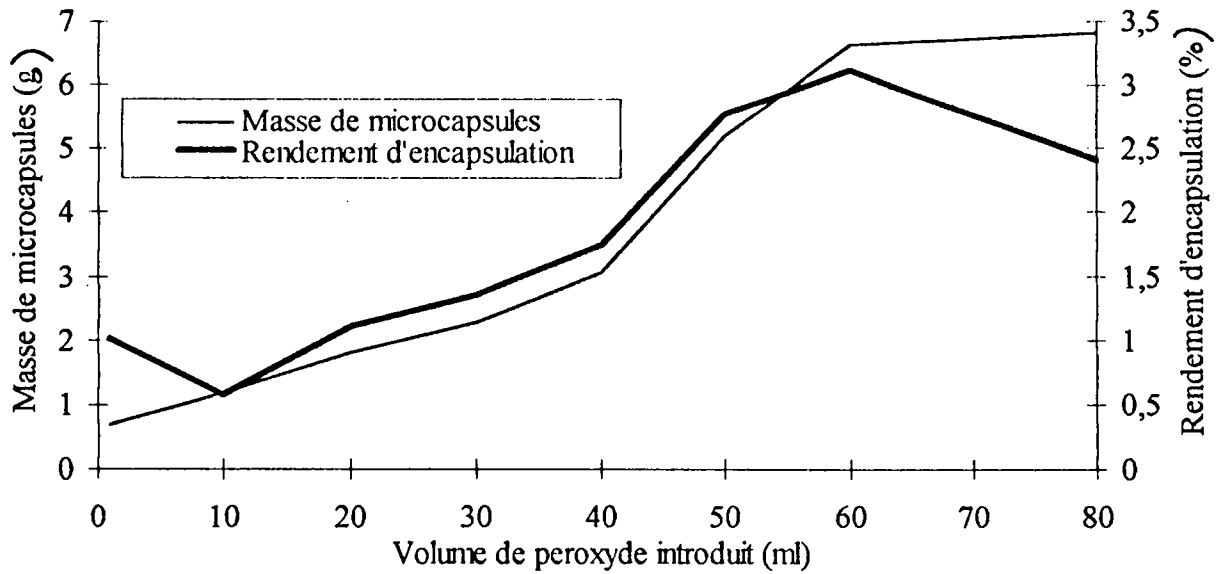


Figure III-8 : Masse de microcapsules obtenue et rendement d'encapsulation en fonction du volume de Butanox M50 introduit.

La masse de microcapsules augmente avec le volume de Butanox M50 introduit. Nous avons remarqué qu'au delà de 60 ml, l'obtention de microcapsules sous forme de fine poudre est plus délicate. Ces dernières ont alors tendance à former des agglomérats. Mais, d'après Bakan [8], les agglomérats sont composés de microcapsules à part entière et ne contiendraient donc pas de peroxyde libre pris dans la masse (ce qui serait préjudiciable à la durée de vie en pot de la résine pseudo-catalysée, chargée en microcapsules). L'avantage d'une poudre finement divisée, est de pouvoir être incorporée de manière homogène à la résine.

Nous constatons que le rendement d'encapsulation est particulièrement faible. Le meilleur rendement est de 3%, et il est obtenu pour une mise en œuvre de 60 ml de Butanox M50. Il est à noter que très peu de travaux de microencapsulation décrits dans la littérature débouchent sur la présentation de rendement.

III.5.2.5.2. Influence de la température sur le rendement d'encapsulation.

Nous avons voulu savoir si la température de réaction (40°C), ne provoquait pas une décomposition importante du peroxyde. Nous avons donc étudié la cinétique de décomposition du peroxyde. Lors de la décomposition thermique du peroxyde, il y a une rupture homolytique de la liaison O-O, et la cinétique de cette réaction est d'ordre 1. Il existe une classification des peroxydes, basée sur la température à laquelle 50% du peroxyde est décomposé au bout de 10h : $T_{1/2\ 10h}$.

Pour le peroxyde de méthyléthylcétone, $T_{1/2\ 10h} = 133^\circ\text{C}$.

$$-d[P]/dt = k_d [P] \quad \text{Equation III-1}$$

En intégrant cette équation, l'Equation III-2 est obtenue :

$$\ln ([P_0]/[P]) = k_d t \quad \text{Equation III-2}$$

A $t_{1/2}$ la moitié du peroxyde est consommée, et ce temps de demie vie est indépendant de la concentration initiale (Equation III-3). On en déduit la constante de vitesse de décomposition k_d (Equation III-4).

$$\ln 2 = k_d t_{1/2} \quad \text{Equation III-3}$$

$$k_d = \ln 2 / t_{1/2} \quad \text{Equation III-4}$$

En appliquant la loi d'Arrhénius (Equation III-5) et en connaissant le $T_{1/2\ 10h}$, la constante de vitesse de décomposition du peroxyde est connue à toute température (Equation III-6).

$$k_d = k_0 \exp (-E_a/RT) \quad \text{Equation III-5}$$

$$T/T_{1/2\ 10h} = \ln (k_{dT_{1/2\ 10h}}/k_d) \quad \text{Equation III-6}$$

k_d est la constante de vitesse de décomposition du peroxyde ;

k_0 est la constante de vitesse à 0 K ;

$t_{1/2}$ est le temps de demi-vie ;

E_a est l'énergie d'activation ;

R est la constante des gaz parfaits ;

T est la température de réaction (K).

Pour différentes durées d'émulsion et de coacervation à 40°C, les calculs de la dégradation thermique du peroxyde sont présentés Tableau III-1. Nous considérons les durées extrêmes des étapes à 40°C (émulsion puis encapsulation) que nous nous sommes fixés pour nos essais.

| | Emulsion | coacervation | Pourcentage de décomposition du peroxyde |
|---|------------|--------------|--|
| durée minimale des 2 étapes à 40°C | 5 minutes. | 30 minutes | 0 |
| durée intermédiaire des 2 étapes à 40°C | 60 minutes | 60 minutes | 0 |
| durée maximale des 2 étapes à 40°C | 60 minutes | 180 minutes | 4 |

Tableau III-1 : Pourcentage de peroxyde décomposé thermiquement lors des étapes d'émulsion et de coacervation.

Pour une durée de réaction restant inférieure à deux heures, nous constatons que la décomposition thermique du peroxyde est négligeable. Au bout de quatre heures à 40°C, 4% du peroxyde est dégradé. Les faibles rendements de microencapsulation ne peuvent pas être imputés à la température ni à la durée de la réaction à cette température.

III.5.2.5.3. Influence de l'émulsion et de l'étape de coacervation sur le rendement d'encapsulation.

Nous avons alors pensé que la qualité de l'émulsion pouvait influencer sur le rendement d'encapsulation. En utilisant un homogénéiseur, la taille des micro-gouttelettes de peroxyde lors de l'émulsion est de l'ordre de 10 μm . Il est a priori envisageable de travailler avec des tailles de gouttelettes de peroxyde plus grandes, ce qui permettrait d'obtenir un meilleur rendement de la microencapsulation. Cependant lors de nos travaux initiaux, l'émulsion était obtenue à l'aide d'une pale d'agitation (600 tours/minute), et la taille des micro-gouttelettes était de l'ordre de 50 μm . Le rendement d'encapsulation ainsi que la masse de capsules formées était très faible (masse inférieure à 0,1g pour 10 ml de Butanox M50 introduit), et les microcapsules (Photos III-3)

obtenues montraient une instabilité mécanique flagrante. En effet, ces microcapsules stockées dans des conditions adéquates relargaient rapidement leur peroxyde (observation d'un dépôt huileux dans la verrerie de stockage).



Photos III-3 : Microcapsules obtenues à partir de micro-gouttelettes de 50 μm , après "formalisation", et avant filtration.

Nous voyons sur cette photographie des microcapsules à parois très irrégulières en comparaison des microcapsules précédentes (photos III-2). Il est difficile d'estimer l'épaisseur de cette membrane, mais ces microcapsules sont très instables mécaniquement.

Nous avons donc mené une série de manipulations en faisant varier la durée de l'émulsion et de la coacervation :

- émulsion 1 heure à l'homogénéiseur, coacervation 1 heure à la pâle d'agitation ;
- émulsion 1 heure à l'homogénéiseur, coacervation 1 heure à l'homogénéiseur ;
- émulsion 1 heure à l'homogénéiseur, coacervation 3 heures à l'homogénéiseur.

Les résultats obtenus sont représentés Figure III-9.

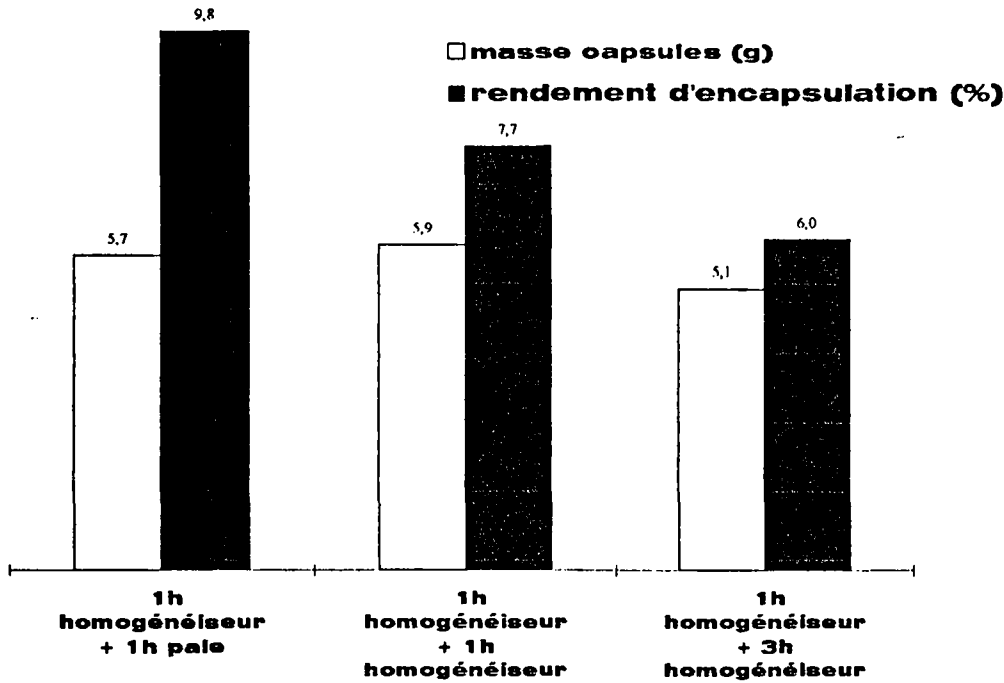


Figure III-9 : masse de microcapsules et rendement d'encapsulation en fonction de la durée de l'étape d'émulsion, de la durée de microencapsulation, et du système d'agitation.

Les masses obtenues sont relativement constantes (5,1 à 5,9g). Le rendement d'encapsulation quant à lui atteint les 9,8% quand l'étape d'émulsion dure une heure et que l'étape de microencapsulation, maintenue sous agitation avec la pôle, dure aussi une heure.

Quand les étapes de coacervation et d'encapsulation sont maintenues sous agitation avec l'homogénéiseur, les rendements sont moins bons. Les gouttelettes de coacervats sont "fragiles" et sont sensibles aux effets mécaniques, et à l'effet tranchant du mobile d'agitation de l'homogénéiseur, ce qui explique le moins bon rendement d'encapsulation.

Bien que le suivi visuel à la loupe binoculaire de chaque étape soit satisfaisant (nous observons bien la formation de microcapsules après "formalisation"), les rendements sont faibles et peuvent être améliorés.

Les microcapsules obtenues après chacun de ces trois derniers essais ont été tamisées. La trame des tamis utilisés varie de 40 μm à 800 μm . Les résultats de cette étude granulométrique sont présentés sur les différents histogrammes (Figure III-10).

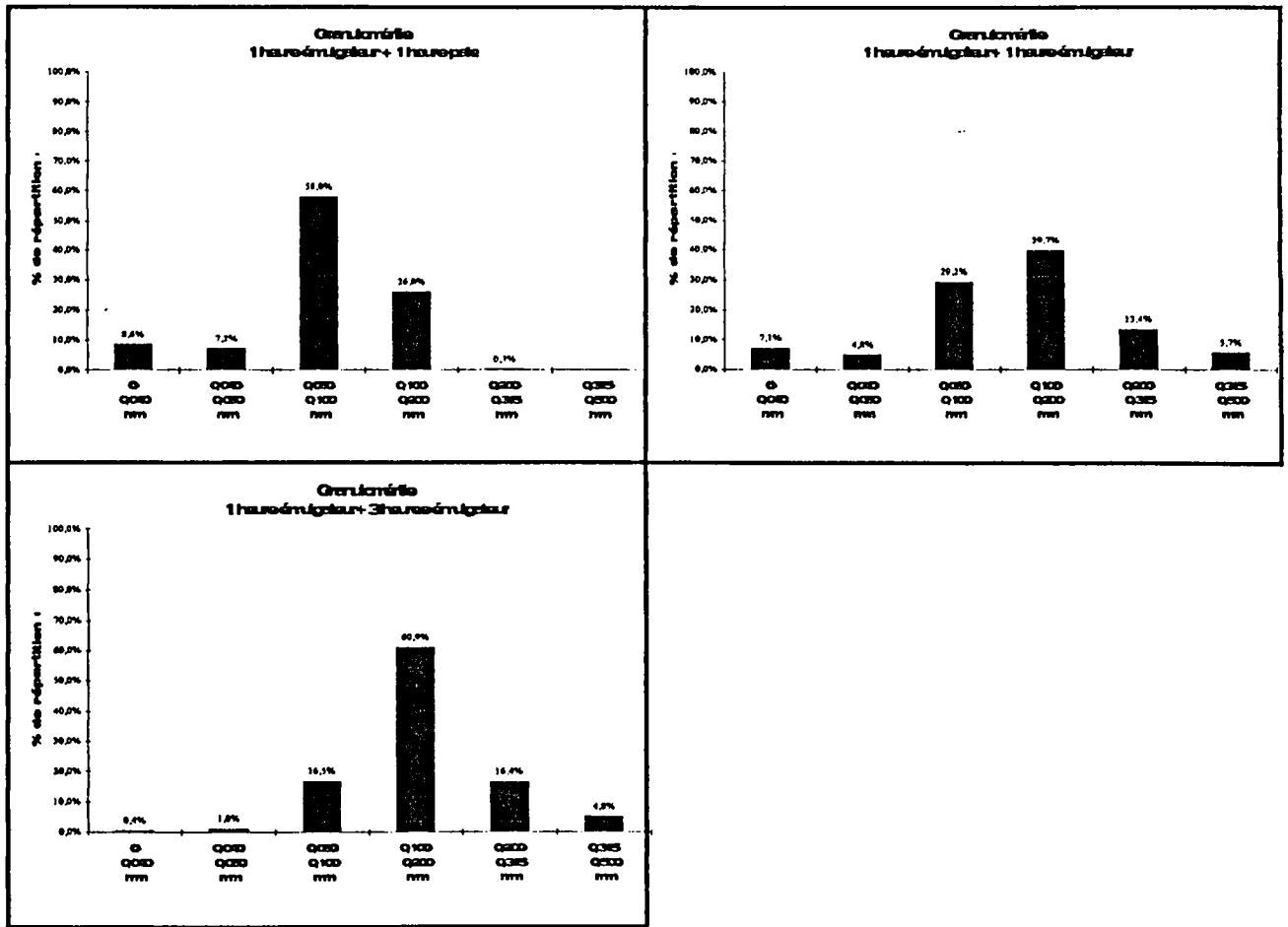


Figure III-10 : Répartition des tailles des microcapsules pour différentes durée d'encapsulation et différentes méthodes d'agitation utilisées pendant la microencapsulation.

Pour les trois essais, nous obtenons une majorité de microcapsules ayant une taille située entre 50 et 200 μm . Quand la microencapsulation est maintenue durant trois heures sous agitation avec l'homogénéiseur, nous obtenons une faible dispersion de tailles de particules.

III.5.2.5.4. Influence des lavages à l'isopropanol sur le rendement de la microencapsulation.

Nous avons réitérés l'encapsulation dans les conditions opératoires qui nous permettaient d'obtenir le meilleur rendement d'encapsulation : 9,8% (une heure homogénéiseur + une heure

pâle). Afin de mettre en évidence une éventuelle perte de peroxyde encapsulé, consécutive aux lavages répétés à l'isopropanol, nous avons minimisé cette étape.

Après l'étape de formalisation et le traitement à pH 9, nous avons laissé les microcapsules du milieu réactionnel décanter. Après 24 heures, le surnageant est éliminé, et le culot contenant les microcapsules est traité une seule fois par 200 ml d'isopropanol à 5°C (au lieu de 1 litre + 2 fois 200 ml). Nous avons recueilli 5,4 grammes de microcapsules. Cependant les microcapsules, contrairement aux essais précédents, ne se présentent plus sous forme d'une fine poudre, mais sous forme d'agglomérats de tailles supérieures à 0,5mm. Le rendement d'encapsulation est de 11,8%. Le rendement d'encapsulation est donc amélioré, mais nous n'obtenons plus une fine poudre.

III.5.2.5.5. Récapitulatif des résultats.

D'après ces résultats, nous constatons que les meilleurs rendements sont obtenus quand l'émulsion est effectuée avec l'homogénéiseur pendant une heure, et que l'étape d'adsorption du coacervat sur les micro-gouttelettes de peroxyde est maintenue sous agitation avec une agitation à la pâle non tranchante pendant 1 heure.

Si nous voulons des microcapsules sous forme d'une poudre finement divisée, les trois lavages à l'isopropanol s'imposent et le rendement est alors de 9,8%.

Si des agglomérats de tailles supérieures à 0,5 mm conviennent à l'utilisateur, l'étape de déshydratation partielle de la membrane par traitement à l'isopropanol peut être minimisée. Le rendement d'encapsulation est alors de 11,8%.

Les rendements d'encapsulation étant connus, il faut déterminer le taux de Butanox M50 contenu dans les microcapsules. Pour faire ce calcul, nous considérons que la concentration en peroxyde de méthyléthylcétone dans le Butanox M50 ne varie pas pendant la microencapsulation et reste 1,8M.

La densité du Butanox M50 étant de 1,17, nous déterminons le taux de Butanox M50 contenu dans les microcapsules.

$$\text{Concentration en Butan ox M50 dans les microcapsules} = \left(\frac{\text{rendement d'encapsulation (\%)}}{\text{masse de microcapsules obtenue}} \right) \times 1,17$$

Les résultats sont réunis dans le Tableau III-2 :

| | | |
|---|--|--|
| | Rendement d'encapsulation 9,8% 5,7g de microcapsules sous forme d'une fine poudre. | Rendement d'encapsulation 11,8% 5,4g de microcapsules sous forme d'agglomérat. |
| Concentration de Butanox M50 (en masse) dans les microcapsules. | 20,1% | 25,3% |

Tableau III-2 : Concentrations en masse de Butanox M50 dans les microcapsules obtenues avec les deux meilleurs rendement d'encapsulation.

Les concentrations des microcapsules en Butanox étant déterminées, nous pouvons utiliser les microcapsules en tant que catalyseur de la copolymérisation.

III.5.3. Utilisation des microcapsules.

La teneur en Butanox M50 étant connue, une utilisation des microcapsules peut être envisagée. Les microcapsules que nous utilisons sont celles obtenues avec 9,8% de rendement. En effet, ces microcapsules se présentent sous forme de fine poudre, et par rapport à des agglomérats, elles peuvent être introduites de manière plus homogène dans la résine.

Nous avons choisi de rompre les microcapsules en utilisant un sonificateur ^(a). Cet appareil délivre des ultrasons à une fréquence variant de 20 kHz ± 50Hz. L'appareil à une puissance maximale de 600W. Nous fixons l'amplitude et l'appareil fournit au convertisseur la puissance

^a Le sonificateur haute intensité utilisé est le Bioblock Scientific vibra-cell VCX 600 Watts à microprocesseur.

suffisante pour maintenir cette amplitude constante. L'amplitude correspond à la hauteur de va et vient maximum de la sonde. La fiche technique de l'appareil indique que l'amplitude maximale se situe entre 250 et 400 μm . Suivant le milieu (plus ou moins visqueux) la puissance fournie au convertisseur va varier, pour maintenir cette amplitude constante. Il n'est pas possible de faire une étude comparative en changeant d'appareil car chaque sonificateur possède ses propres caractéristiques.

Les résines commerciales sont généralement chargées (silice, sable etc.). Nous avons pensé que l'introduction de microcapsules très fines pouvait, en plus d'initier la réaction, faire office de charge. Nous travaillerons à 10% en masse de microcapsules dosées correspondant à une concentration en Butanox M50 de 20,1%. La résine chargée à 10% en microcapsules, contient donc 2% de Butanox M50. Cette concentration en initiateur, est conforme au système catalytique optimum déterminé dans la première partie.

Lors de l'utilisation d'ultrasons il y a systématiquement une montée de température du milieu réactionnel. Cette montée de température est fonction de l'amplitude imposée et la durée de la sonification (Figure III-11).

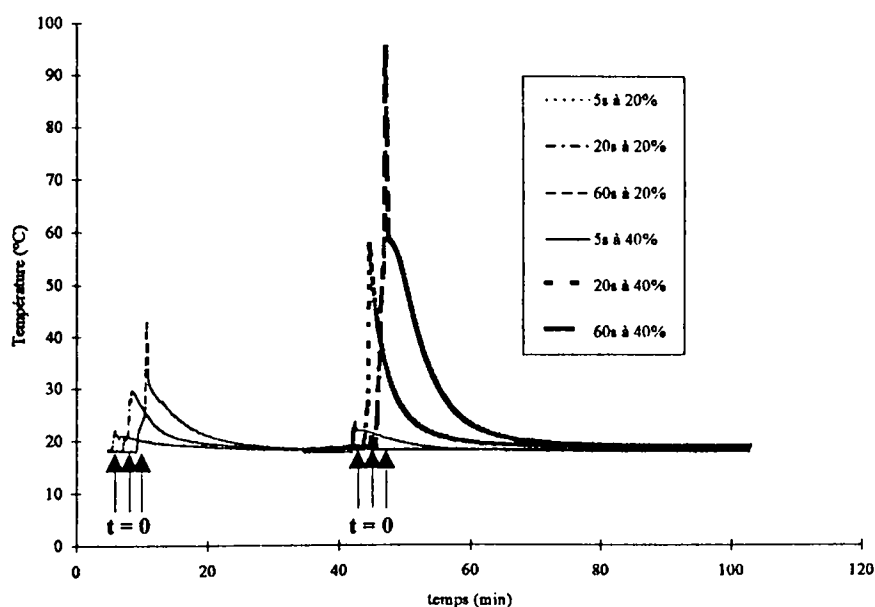


Figure III-11 : Suivi de température en fonction de la durée et de l'amplitude de la sonification.

L'élévation de température s'échelonne de +5°C (5 secondes à 20%) à +75°C pour une sonification de 60s à 40% de l'amplitude maximale.

Cette montée de température est cinétiquement favorable pour la copolymérisation. Mais nous avons voulu connaître la part due aux ultrasons et celle due à l'élévation de température dans le relargage du Butanox M50 des microcapsules.

Pour déterminer le point de fusion de la capsule, ces dernières ont été placées sur un banc Kofler. Nous n'avons pas observé de fusion mais une dégradation de la membrane au delà de 250°C. Etant donné que l'étape de durcissement passe par une "formalisation", qui réticule les colloïdes entre eux, et si la membrane peut être comparée à un polymère, elle a un caractère "thermodurcissable", et la paroi ne fond pas.

L'infusibilité de la membrane, n'empêche pas forcément la diffusion du peroxyde au travers de celle ci. Pour vérifier cette hypothèse, une série de manipulations a été menée. Les microcapsules sont portées à une température T pendant 5 minutes dans du toluène (solvant qui mime l'apolarité du milieu réactionnel : styrène, polyester insaturé). Ces conditions sont des bornes extrêmes, car le pic de température observé lors des expériences est ponctuel (Figure III-11), tandis que dans les manipulations que nous menons, la température maximale est maintenue constante pendant 5 minutes. A la fin du traitement, le Butanox M50 contenu dans les microcapsules récupérées est dosé. Là encore, les calculs de décomposition thermique (Equation III-1 à Equation III-6) du peroxyde montrent que même à 60°C le pourcentage de peroxyde décomposé est inférieur à 0,03%. Par contre il est intéressant d'observer la proportion de peroxyde ayant diffusé. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-3 :

| Température (°C) | % de peroxyde restant dans les microcapsules après 5 minutes à T. | % de peroxyde ayant diffusé après 5 minutes à T. |
|------------------|---|--|
| 20 | 99 % | 1 % |
| 30 | 67 % | 33 % |
| 40 | 50 % | 50 % |
| 60 | 41 % | 59% |

Tableau III-3 : Stabilité des microcapsules en fonction de la température.

Pour des températures supérieures à 30°C, la quantité de peroxyde ayant diffusé à travers la membrane n'est pas négligeable, et après 5 minutes à 60°C, 59% du Peroxyde a diffusé.

Lors de la sonification, la paroi de la microcapsule est rompue mécaniquement, et le peroxyde est libéré, mais il y a aussi libération du peroxyde par diffusion à travers la membrane. Dans les deux cas, le peroxyde reste actif et il permet d'initier la polymérisation.

Cependant à la vue de ces résultats, il est impératif de conserver la résine contenant les microcapsules à des températures inférieures à 30°C, sinon le peroxyde va partiellement diffuser, et la durée de vie en pot en sera diminuée.

Après une sonification de 10 ou 40 secondes à 20 ou 80% de l'amplitude maximale, nous avons déterminé l'état d'avancement de la polymérisation en fonction du temps. Pour cela, nous suivons l'évolution de la réactivité résiduelle (déterminée en AED) en fonction du temps.

Après sonification, le thermodurcissable reste à température ambiante. Nous prélevons, à intervalle de temps régulier, un échantillon de ce polymère. Ce dernier est soumis à une montée linéaire de température en AED (de 20 à 250°C à 3°C/minute) et, la réactivité résiduelle est déterminée. Les résultats obtenus pour différents temps et puissances de sonification sont présentés Figure III-12 et Figure III-13 :

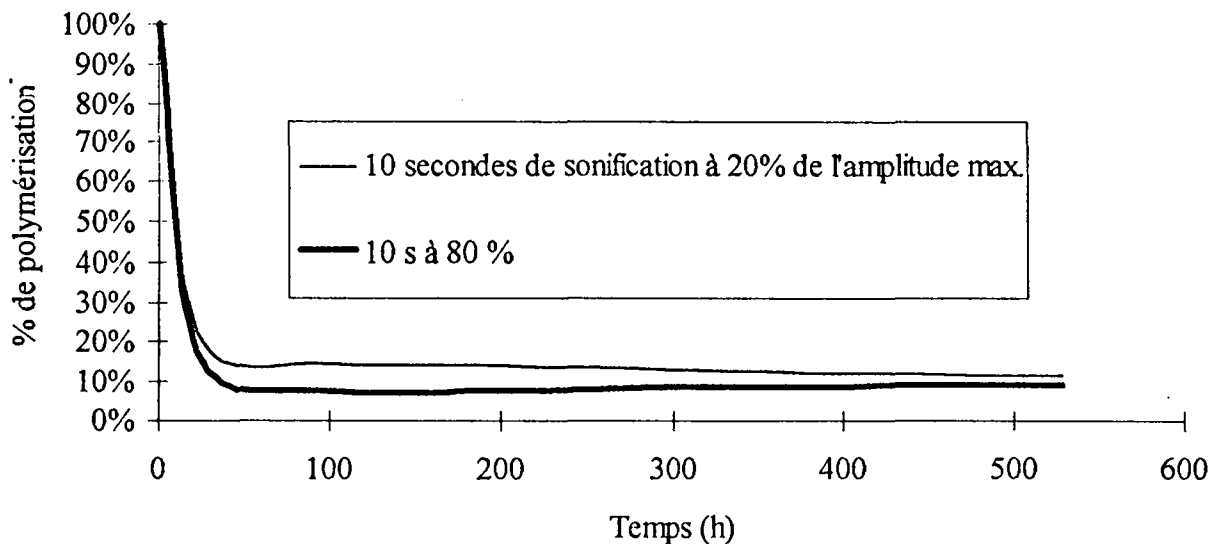


Figure III-12 Evolution de la réactivité résiduelle en fonction du temps après 10 secondes de sonification, à 20 et à 80% de l'amplitude maximale de la sonde.

La réactivité résiduelle une heure après la sonification reste très élevée. Après 24 heures, cette réactivité résiduelle a fortement diminué, et après 100 heures elle n'évolue quasiment plus. A 80% de la puissance de l'appareil, cette évolution est plus significative qu'à 10%. Il reste toujours une réactivité résiduelle, car comme nous l'avons vu précédemment, la densité du réseau est importante, et pour le thermodurcissable qui entre deux prélèvements d'échantillons reste à température ambiante, le taux de conversion n'atteint jamais les 100%.

Une même série de mesures (Figure III-13) a été reproduite en augmentant la durée de la sonification (40 secondes au lieu de 10). L'allure des courbes est semblable, mais durant les premières 24 heures, la chute de la réactivité résiduelle est beaucoup moins marquée. Cette sonification de 40 secondes (pour une même amplitude utilisée) provoque une rupture plus efficace et plus rapide des microcapsules qu'une sonification de 10 secondes.

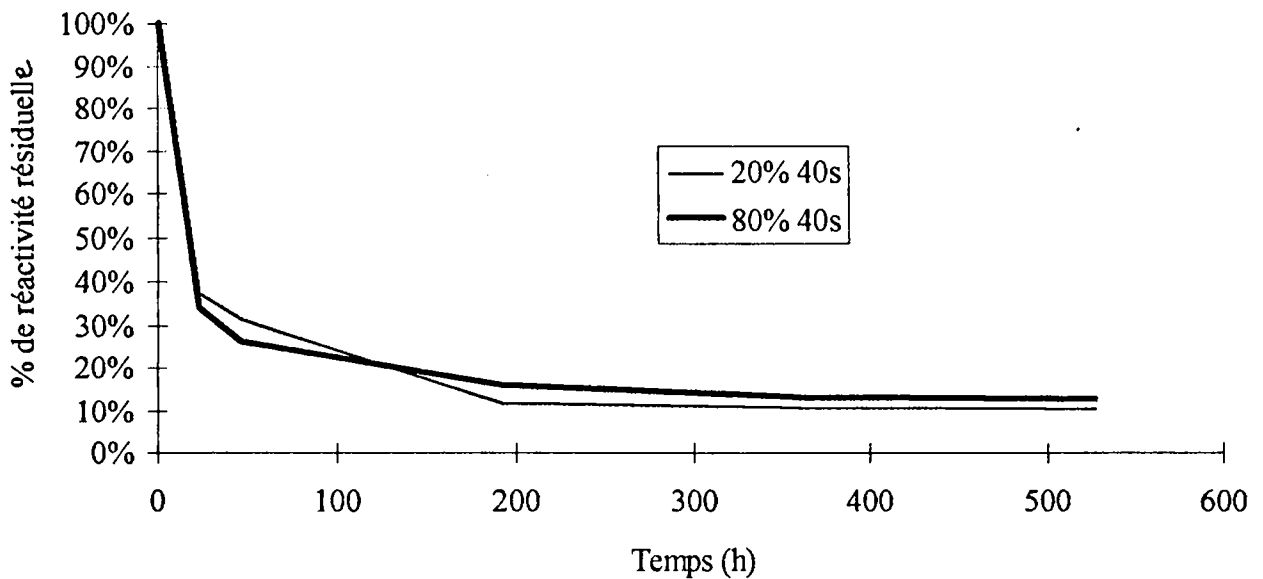


Figure III-13 : Evolution de la réactivité résiduelle en fonction du temps après 40 secondes de sonification, à 20 et à 80% de l'amplitude maximale de la sonde.

Pour les quatre essais de sonification, la réactivité résiduelle se stabilise après deux cents heures. Nous n'avons pas testé d'ultrasons d'amplitude supérieure, car la résine prend alors en masse lors de la sonification et la sonde risque d'être endommagée.

L'utilisation des ultrasons pour rompre les microcapsules, se révèle être une méthode efficace. Nous allons maintenant étudier la stabilité dans le temps de microcapsules incorporées à la résine polyester insaturé.

III.5.4. Etude de la durée de vie en pot.

Nous voulons savoir si les microcapsules incorporées à la résine polyester insaturé sont stables dans le temps. Il nous faut pour cela déterminer la durée de vie en "pot" de la résine pseudo-catalysée et la comparer à celle d'une résine catalysée avec 2% de Butanox M50. Nous allons donc dans un premier temps déterminer la durée de vie en pot d'une résine catalysée.

Nous avons caractérisé l'évolution de la viscosité du système en utilisant un viscosimètre à chute de bille. La viscosité du milieu augmente du fait de la copolymérisation.

Nous constatons d'après la Figure III-14, que la durée de vie en pot de la résine catalysée à 2% en Butanox M50 est de 57 heures.

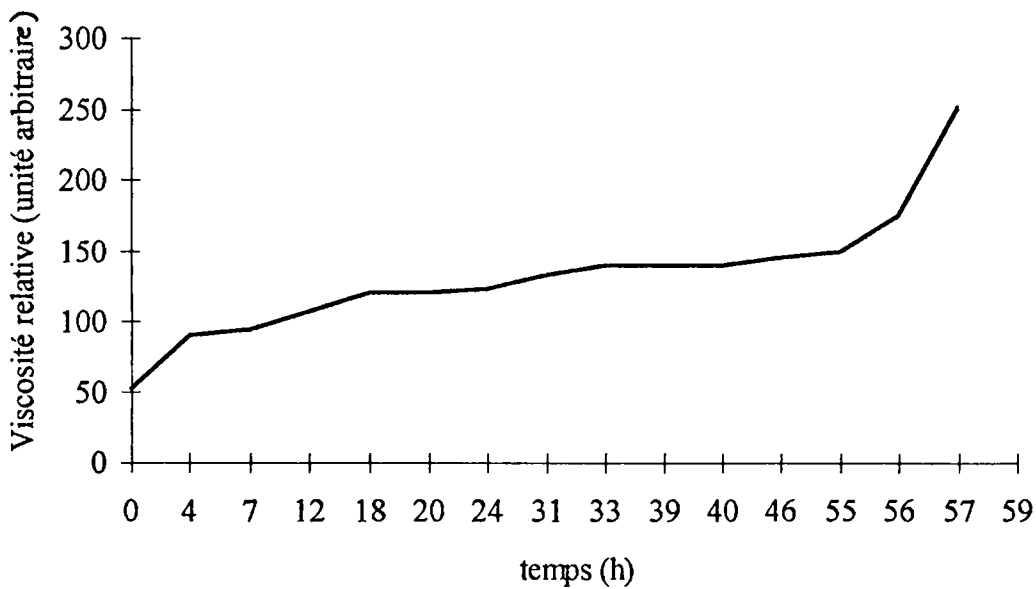


Figure III-14 : Evolution de la viscosité de la résine catalysée (2% de Butanox M50) en fonction du temps.

Nous pouvons, après ces études préalables, évaluer l'efficacité de la microencapsulation sur la durée de vie en pot.

De la même manière que pour la résine catalysée à 2%, nous avons suivi l'évolution de la viscosité d'une résine chargée à 10% en microcapsules (2% en Butanox M50).

Une augmentation notable de la viscosité apparaît au delà de 21 jours.

La durée de vie en pot d'une résine contenant 2% de Butanox M50 sous forme de microcapsules, a été multipliée par 8,8 par rapport celle catalysée à 2% de Butanox M50 non encapsulé.

Cette résine pseudo-catalysée peut être conservée pendant trois semaines avant d'être utilisée, alors que la résine catalysée doit être utilisée au maximum 57 heures après l'introduction du peroxyde dans la résine (à température ambiante).

III.6. Conclusion.

L'objectif de cette étude, était d'encapsuler un composé organique liquide, en l'occurrence le peroxyde de méthyléthylcétone, par microencapsulation. L'initiateur physiquement séparé de la résine polyester, ne provoque pas la polymérisation, et la durée de vie de la résine contenant le peroxyde sous cette forme inactive a une durée de vie plus longue, comparée à celle de la résine contenant le peroxyde non encapsulé. Il fallait aussi, définir un moyen pour pouvoir rompre à volonté ces microcapsules, et relarguer le peroxyde

Nous avons adapté une technique de microencapsulation par coacervation, généralement utilisée en industrie pharmaceutique. Nous avons dû procéder à de nombreuses optimisations. En effet, l'objectif pharmaceutique de la microencapsulation, peut être considéré comme un effet retard. Le principe actif médicamenteux, peut être seulement partiellement encapsulé et convenir quand même à son utilisation. Dans notre cas, il faut avoir un peroxyde totalement encapsulé, sinon la polymérisation va se faire prématurément.

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence l'importance de facteurs tels que :

- le pH du milieu, permettant une coacervation optimale du système gélatine A - gomme arabique. Nous avons donc travaillé précisément à pH 3,6, car le rendement en coacervat diminue très fortement à quelques dixièmes d'unité de pH près ;
- la qualité de l'émulsion, qui conditionne en grande partie l'encapsulation des microgouttelettes de peroxyde ;
- le traitement chimique de la membrane, qui se fait lors de la "formalisation", et qui permet de réticuler et de solidifier la membrane ;
- le processus de déshydratation partielle de la membrane, en utilisant de l'isopropanol à froid, et qui permet de récupérer les microcapsules sous forme d'une fine poudre, pouvant être ainsi incorporées de façon homogène à la résine. Pour les microcapsules qui ont été lavées plusieurs fois à l'isopropanol, l'étude granulométrique a montré, que la taille des microcapsules est de l'ordre de 100 microns.

Nous proposons à l'issue de nos travaux une méthode d'encapsulation permettant d'isoler totalement le peroxyde.

Les microcapsules ont ensuite été testées :

- la membrane peut être efficacement rompue en quelques dizaines de secondes à l'aide d'un appareil à ultrasons. L'étude en AED a montré que 24 heures après avoir relargué le peroxyde, la réactivité résiduelle du polymère était faible ;
- la durée de vie en pot de la résine contenant 2% de peroxyde sous forme de microcapsules, est multipliée par neuf, par rapport à celle de la résine contenant 2% de peroxyde non encapsulé.

La technique de coacervation nous a donc permis d'encapsuler le peroxyde choisi. La rupture des microcapsules par ultrasons, est une méthode qui s'est révélée rapide et efficace. La durée de vie en pot de la résine pseudo-catalysée permet de la stocker pendant près de trois semaines.

Le point faible de la microencapsulation de peroxyde par coacervation reste le rendement d'encapsulation. Diverses modifications peuvent être envisagées afin d'augmenter le rendement de nos travaux :

- d'autres colloïdes (gélatine B, polyphosphates ou autres polysaccharides) peuvent être testés pour la microencapsulation par coacervation simple ou complexe ;
- d'autres peroxydes peuvent être encapsulés. Le peroxyde de méthyléthylcétone qui est un peroxyde à haute température ne souffre pas d'être microencapsulé à 40°C. Mais, il serait intéressant d'utiliser un système de colloïdes permettant une coacervation à température ambiante voire à froid, pour encapsuler des peroxydes à basse température.

A ce stade, nous ne pouvons pas encapsuler de peroxyde solide, car nous il ne nous est pas possible de séparer des particules solides encapsulées de particules non encapsulées.

Enfin, une rupture des microcapsules par point chaud peut également être envisagée.

1. Pharmacopée Française, IXe édition, Additif n°20, Définition des microcapsules (1980).
2. TRAISNEL M., GAYOT A., *Actualités pharmaceutiques*, **164**, 42-46 (1980).
3. GAYOT A., *Sci. Techn. Pharm.*, **10**, 141-156 (1981).
4. Pharmacopée Française, Xe édition, Sphéroïdes médicamenteux (1990).
5. KONDO T., "Surface and colloïd sciences", vol 10, Plenum Press, New York (1978).
6. COURTS A., *Chemistry and Industry*, **19**, 943-946 (1973).
7. MAGILL M., *Cosmetics and toiletries*, **105**, 59-62 (1990).
8. BAKAN J. A. , *Food technology*, **11.**, 34-44 (1973).
9. DOELKER E., BURI P., *Pharm. Acta Helv.*, **50**, 73-87 (1975).
10. BURGENSENBERG DE JONG H. G., KRUYT H. R., *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.*, **32**, 849 (1929).
11. KRUYT H. R., OVERBEEK J. Th. G., "Initiation à la chimie physique (Chimie colloïdale en particulier)", Masson, Paris (1961).
12. BUNGENBERG de JONG H. G., "Colloïd Science", vol. 2, KRUYT H. R., Elsevier Publishing Company Inc., Amsterdam (1949).
13. FANGER G. O., "In microencapsulation", Ed. J. VANDEGAER, Plenum Press, New York (1974).
14. SPEISER P., *Labo. Pharm. Probl. Techn.*, **26**, 547-552 (1978).
15. AHMED L. S., XIA J., DUBLIN P. L., *J. M. S. Pure Appl. Chem.*, **A31** (1), 17-29 (1994).
16. AKITA S., TAKEUCHI H., *Separation Science and Technology*, **31** (3), 401-412 (1996).
17. BARBIEUX F., "Mise en œuvre et contrôle d'un procédé de revêtement d'acier aluminé par des verres de phosphates". Thèse de doctorat, Génie des procédés industriels : Compiègne, UTC : 1996.
18. DRAOUI M., "Les colloïdes phosphatés et leur utilisation potentielle dans l'industrie pharmaceutique". Thèse d'état, Es-sciences physiques : Rabbat, Mohamed V : 1992.
19. DRAOUI M., "Application du procédé sol-gel : verre à l'obtention de matériaux phosphates utilisables en génie biomédical". Thèse de doctorat, Spectrochimie : Lille,

USTL : 1985.

20. GOMEZ F., "Gestion d'un procédé de vitrification de métaux à partir de coacervats de polyphosphates". Thèse de doctorat, Génie des procédés industriels : Compiègne, UTC : 1998.
21. DUVAL C., DUVAL R., "Dictionnaire de la chimie et de ses applications", 3 Ed., Tech. et Doc., Paris (1978).
22. PHARES R. E., SPANDARIO G. J., *J. Pharm. Sci.*, **53**, 515-521 (1964).
23. NIXON J. R., KHALIL S. A. H., CARLESS J. E., *J. Pharm. Pharmac.*, **18**, 409-416 (1966).
24. NIXON J. R., KHALIL S. A. H., CARLESS J. E., *J. Pharm. Pharmac.*, **20**, 348-354 (1968).
25. NIXON J. R., KHALIL S. A. H., CARLESS J. E., *J. Pharm. Pharmac.*, **20**, 528-538 (1968).
26. NIXON J. R., KHALIL S. A. H., CARLESS J. E., *J. Pharm. Pharmac.*, **20**, 215-225 (1968).
27. BURGESS D. J., CARLESS J. E., *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, 1-8 (1984).
28. BURGESS D. J., CARLESS J. E., *International Journal of Pharmaceutics*, **27**, 61-70 (1985).
29. BURGESS D. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 227-238 (1990).
30. MADAN P. L., LUZZI L. A., PRICE J. C., *J. Pharm. Sci.*, **61**, 1586-1588 (1972).
31. LUZZI L. A., GERRAUGHTY R. J., *J. Pharm. Sci.*, **53**, 429-431 (1964).
32. CURT T., *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 133-141 (1973).
33. CHEMTOB C., *Labo. Pharm. Probl. Tech.*, **32**, 702-709 (1984).
34. NEWELL R. G., RUDE H. E., US patent, 28-6-1979, **4,237,252** (1980).
35. NEWELL R. G., US patent, 28-06-1979, **4,252,708** (1981).
36. KORBEL G. E., NEWELL R. G., US patent, 23-3-1984, **4,503,161** (1985).
37. CHERNACK M., US patent, 22-07-1987, **4,808,639** (1989).
38. HINTERWALDNER R., US patent, 13-08-1976, **4,101,501** (1978).

39. HINTERWALDNER R., US patent, 3-08-1976, **4,154,774** (1979).
40. SANDERSON W. R., European patent, 8-04-1988, **0,287,288** (1988).
41. CHANDLER B. B., MITCHELL D. C., International patent, 18-01-1993, **PCT/GB93/00107** (1993).
42. VEIS A., ARANYI C., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1203-1210 (1961).
43. VEIS A., COHEN J., ARANYI C., US patent, **3,317,434** (1967).
44. Industries et techniques, n°788, 178-179, décembre 1997.
45. SILBERT L. S., *Analyst*, **117**, 745-749 (1992).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de nos travaux était d'augmenter la durée de vie en pot d'une résine contenant le peroxyde sous forme inactive, afin d'éviter des manipulations à des "non chimistes", et afin d'améliorer d'un point de vue économique l'utilisation de la résine.

Nous avons donc décidé d'encapsuler le peroxyde. Préalablement à la microencapsulation, il a fallu déterminer un système catalytique satisfaisant les utilisateurs. Les deux impératifs que nous devions respecter étaient :

- un temps de gel suffisamment long permettant une mise en oeuvre "confortable" de la résine ;
- une température de pic exotherme n'excédant pas 140°C, pour ne pas endommager les câbles électriques.

Le système catalytique sélectionné, est composé de 1 à 2% de peroxyde de méthyléthylcétone couplé à 0,2% de naphthénate de cobalt.

Le système catalytique étant déterminé, nous avons réalisé une analyse enthalpique différentielle de la copolymérisation de la résine. Cette étude nous a permis de déterminer les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de la résine. Nous avons pour l'étude cinétique utilisé un modèle mathématique décrit dans la littérature.

Dans un troisième et dernier temps, la microencapsulation du peroxyde a été réalisée. La membrane de la microcapsule est composée d'un coacervat à base de gélatine A et de gomme arabique.

Le phénomène de coacervation a été étudié, ainsi que l'optimisation des paramètres expérimentaux .

Nous les avons ensuite appliqués à la microencapsulation du peroxyde. A ce niveau, de nouveaux paramètres expérimentaux ont été optimisés, et nous obtenons des microcapsules sous forme d'une fine poudre.

Les microcapsules sont rompues, en quelques secondes, en appliquant une énergie ultrasonique.

La durée en pot d'une résine contenant le peroxyde sous forme de microcapsules a été multipliée par neuf par rapport à celle qui contenait le peroxyde non encapsulé.

Nous avons donc atteint le but que nous nous étions fixé; cependant le rendement d'encapsulation peut encore être accru.

Enfin, l'utilisation de ces microcapsules peut être envisagée pour d'autres applications industrielles nécessitant un amorçage de polymérisation.

MATERIELS ET METHODES

IV. MATÉRIELS ET MÉTHODES.

IV.1. Détermination du système catalytique.

IV.1.1. Résine polyester.

La résine utilisée correspond au produit NORSODYNE S 2541 V commercialisé par la société CRAY VALLEY^(a).

C'est une résine synthétisée à partir d'anhydride phtalique, d'anhydride maléique, d'éthylène et de propylène glycol. L'agent de réticulation est le styrène, présent à 35% en masse.

Les caractéristiques physico-chimiques [1] de cette résine sont :

- une viscosité de 0,45 Pa.s à 25°C ;
- une masse volumique de 1,12 g/cm³ ;
- un indice d'acide inférieure à 27 mg KOH/g ;
- un temps de gel de 52 minutes.

IV.1.2. Accélérateurs et initiateurs.

Les différents initiateurs et accélérateurs utilisés ont été fournis par la société Akzo Nobels Chemicals^(b) et sont présentés Tableau IV-1 . Le naphtéate de cobalt est commercialisé par la société Strem Chemicals Inc.

^a La fiche de données de sécurité est fournie par la société CRAY VALLEY

Usine de Drocourt BP 19

62320 Rouvroy (France)

^b Les fiches de données de sécurité sont fournies par Akzo Nobel Chemicals

ZI Venette BP 217

60202 Compiègne Cédex (France)

| | Etat physique | Diluant | Concentration | Nom commercial |
|----------------------------------|---------------|-----------------------|---------------|------------------|
| CATALYSEURS | | | | |
| peroxyde de méthyléthylcétone | liquide | diméthyl phtalate | 33 % | BUTANOX M50 [2]. |
| Peroxyde de dibenzoyle | solide | Dicyclohexyl phtalate | 50 % | LUCIDOL CH-X |
| tert-butyl hydroperoxide | liquide | Diméthyl phtalate | 22 % | TRIGONOX 71 |
| Peroxyde de méthylisobutylcétone | | Diisobutyl phtalate | 13 % | |
| Peroxyde de méthyléthylcétone | | | 12 % | |
| Peroxyde d'acétylacétone | liquide | Diacétone alcool | 33 % | TRIGONOX 44B |
| Peroxyde de cyclohexanone | liquide | Triéthyl phosphate | 35 % | CYCLONOX LNC |
| ACCELERATEURS | | | | |
| Octoate de cobalt | liquide | Diméthyl phtalate | 6 % | NL-51P [3]. |
| Naphténate de cobalt | liquide | Diméthyl phtalate | 6% | |
| Diméthyl-aniline | liquide | néant | 99 % | NL-63-100 |

Tableau IV-1 : Récapitulatif détaillé des différents peroxydes et accélérateurs utilisés.

IV.1.3. Détermination du temps de gel, du temps de polymérisation et de la température du pic exotherme.

La détermination des paramètres influents de la réaction, se fait à partir des courbes de réactivité.

Pour la mesure de température, une centrale d'acquisition DATATAKER 505 (résolution +/- 0,1°C) interfacée à un micro-ordinateur est utilisée. L'évolution de la température peut être suivie en temps réel.

L'accélérateur, puis le catalyseur sont ajoutés à 25 g de résine. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'une pale en verre, à la vitesse de 600 tours/min pendant 1 minute. Le bécher est plongé dans un bain thermostaté à une température T, puis un thermocouple de type K (Chromel - alumel) est placé au centre du bécher.

Pour ne pas sacrifier les thermocouples, ces derniers sont placés dans des tubes en cuivre sertis à leur extrémité.

Le mélange résine polyester se fait dans un bécher en Nalgène qui peuvent résister sans dommage à des températures supérieures à 200°C. Ces béchers sont auto-démoulables et peuvent donc être réutilisés.

Les systèmes catalytiques étudiés sont composés de peroxyde de méthyléthylcétone (Butanox M-50) couplé à des sels de cobalt (octoate de cobalt ou naphtéate de cobalt) comme accélérateurs.

Les systèmes catalytiques varient de la façon suivante :

- catalyseur : 1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3%, 3,5%, 4%, 5%, 5,5%, 6% ;
- accélérateur : 0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7%, 0,8%, 0,9%, 1%.

Pour l'étude de l'influence de la température sur les courbes de réactivité, les polymérisations sont menées à :

- 20°C, 22,5°C, 25°C, 27,5°C, 30°C.

et le système catalytique varie de la façon suivante :

- catalyseur : 1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3%.
- accélérateur : 0,2%.

IV.1.4. Détermination du temps de gel par spectrophotométrie Infra Rouge.

Le spectrophotomètre utilisé est le Brücker IFS 48.

La résine accélérée et catalysée est placée entre deux les deux fenêtres de KBr. Un spectre infra rouge de la résine est pris toutes les minutes. Pour le traitement, les pics sont intégrés et normalisés.

Ce mode opératoire est issu de travaux publiés par Delahaye et coll.[4].

IV.2. Etude enthalpique.

IV.2.1. Instrumentation.

Dans cette étude, les mesures calorimétriques ont été réalisées sur un appareil d'Analyse Enthalpique Différentielle A.E.D (D.S.C SETARAM 111).

L'appareil A.E.D a subi deux calibrations distinctes : l'une du flux de chaleur et l'autre de la température. Ces calibrations s'effectuent par mesures respectives de la chaleur de fusion connue et de la température de fusion connue d'une masse précise d'Indium. Les modifications nécessaires sont alors transmises à l'appareil pour optimiser l'analyse thermique.

Pour l'acquisition des données (flux de chaleur dégagée, température), une centrale d'acquisition DATATAKER 505 interfacée à un micro-ordinateur est utilisée. L'évolution de la chaleur dégagée et de la température de la tête de mesure peuvent être suivies en temps réel.

Pour vérifier que durant la mesure il n'y a eu aucune perte de produit, la capsule est pesée avant et après la mesure. Ces pesées ont montré qu'il n'y avait aucune perte de masse durant l'expérience.

IV.2.2. Méthodologie de travail.

Pour la première étude la résine accélérée et catalysée subit un passage isotherme de 2 heures.

Isothermes à : 40 ,50, 60, 70, 80, 90°C.

Au delà de 90°C la réaction est trop rapide pour permettre l'acquisition des résultats.

Pour la résine seulement accélérée les isothermes étudiées sont :

70, 80, 90, 100, 110, 120°C.

L'accélérateur, pesé à la balance de précision, est ajouté à 25g de résine. Le peroxyde est ensuite ajouté et la résine contenant le système catalytique est agité pendant 1 minute à l'aide d'une pale en verre à la vitesse de 600 tours/min. Rapidement après l'agitation, environ 10 mg de la résine

accélérée et catalysée sont pesés avec précision et sont introduits dans une capsule d'acier inoxydable. Un capuchon d'acier inoxydable et une bague d'aluminium sont introduits dans la capsule. L'ensemble est serti, et la capsule hermétique est alors bouchée par une vis de sécurité.

Après 2 heures d'isotherme, la capsule est retirée de l'enceinte de mesure. L'enceinte est alors refroidie rapidement, et un passage en montée linéaire de température (dynamique) est alors réalisé : 20 à 250°C (3°C/minute). Ce passage dynamique permet d'atteindre la réactivité résiduelle de la résine après isotherme.

Les systèmes catalytiques étudiés sont :

- 1% Butanox M50 / 0,2% d'octoate de cobalt.
- 2% Butanox M50 / 0,2% d'octoate de cobalt.
- 2% Butanox M50 sans accélérateur.

IV.3. Microencapsulation.

IV.3.1. Coacervation en fonction du pH et de la température.

Le coacervat gélatine/gomme arabique est préparé en mélangeant 2 sols (50ml) de gélatine A et de gomme arabique à 3% qui ont été portés préalablement à 40 +/- 0,1°C. Le mélange se fait dans un bêcher double enveloppe thermostaté. Le pH du mélange est ajusté (hydroxyde de sodium 20% ou acide chlorhydrique 2M). Une agitation constante est maintenue pendant 1 heure. L'agitation est ensuite arrêtée. Le coacervat, le surnageant s'équilibrent pendant 1h. Le coacervat est ensuite séparé par centrifugation de 10 minutes. Le surnageant et le coacervat, sont mis à l'étuve à 60°C jusqu'à masse constante.

Pour étudier l'influence de la température sur le pH optimal de coacervation, le même protocole expérimental est mis en œuvre à 35°C et à 45°C.

IV.3.2. Description expérimentale de la microencapsulation.

Ce mode opératoire est issu d'études effectuées par Luzzi et coll. [5].

Différents essais de microencapsulation ont été réalisés en fonction du temps d'émulsion, du temps de coacervation, de la quantité de peroxyde introduit, et de la méthode de séchage. Nous ne présentons qu'une de ces expériences.

- trois grammes de gomme arabique et trois grammes de gélatine A (point isoionique : 7,0-8,7) sont dissous séparément dans 100 ml d'eau distillée à 40°C ;
- le pH des solutions est ajusté à 6,5 avec de l'hydroxyde de sodium à 20% et de l'acide chlorhydrique 2M ;
- 10 ml de peroxyde sont alors ajoutés, dans le sol de gomme arabique ;
- le mélange est alors émulsionné, avec un homogénéiseur à 3200 tours/minute, de 5 minutes à 3 heures suivant l'expérience ;

- la solution de gélatine A est ensuite ajoutée et mélangée avec l'homogénéiseur ou à la pâle (à 600 tours/min). La température est maintenue constante à 40°C. Le pH est alors graduellement abaissé jusqu'à 3,60 par addition l'acide chlorhydrique dilué (2M). A ce pH les molécules de gélatine sont chargées positivement et sont attirées par les molécules de gomme arabique qui sont chargées négativement. Les gouttelettes de coacervat formées se déposent et coalescent autour de gouttes de peroxyde. L'agitation est maintenue de 30 minutes à trois heures ;
- 10 ml d'une solution de formol à 37% sont alors ajoutés au milieu. Cette étape de rigidification de la paroi dure 10 minutes à 40°C ;
- la température est ensuite abaissée jusqu'à 10°C. La solution est agitée pendant 1 heure, et le pH est ajusté à 9,0 avec de l'hydroxyde de sodium à 20%.

Toutes les étapes (émulsion, coacervation et dilution) sont suivies à la loupe binoculaire (x100) en prélevant quelques gouttes du mélange et en les déposant sur une lame de verre.

- le milieu réactionnel (200 ml) est introduit par petites portions dans un litre d'isopropanol à 5°C, vigoureusement agité à l'aide d'un barreau aimanté. Le mélange est ensuite décanté. Le culot est retraité de manière identique 2 fois par 200 ml d'isopropanol à froid. Les lavages à l'isopropanol durent 30 minutes ;
- les microcapsules filtrées sont ensuite déposées sur une plaque de verre, à température ambiante.

Les microcapsules sont alors obtenues sous forme d'une poudre fine non agglomérée. Ces microcapsules contenant du peroxyde sont stockées à 4°C. Le peroxyde contenu dans les microcapsules est ensuite dosé.

L'homogénéiseur utilisé a un moteur Polytron PT10-35 qui permet des agitations de 3200 à 27000 tours/minute. Ces vitesses sont celles mesurées au niveau du moteur et varient en fonction de l'axe générateur et de la viscosité du fluide.

IV.3.3. Dosage iodométrique du peroxyde contenu dans les microcapsules.

Le dosage iodométrique des dialkyl et dicumenyl peroxydes est issu de travaux réalisés par Silbert [6].

Un échantillon (1,2-1,6 ml) de peroxyde est pesé. Après avoir introduit le peroxyde dans un ballon rodé muni d'un réfrigérant à eau, 15 ml d'acide acétique concentré, 20 ml d'une solution d'iodure de potassium à 5%, et 0,5 ml d'acide perchlorique à 70% sont ajoutés. Le réfrigérant est nécessaire pour éviter la perte de diiode formé qui se sublime. Un bain marie est utilisé pour le chauffage du milieu réactionnel. Après 30 minutes de chauffage à reflux, le ballon est refroidi dans un bain de glace pendant quelques minutes. Le diiode formé est dosé avec du thiosulfate de sodium 0,1M.

Un blanc réalisé dans les mêmes conditions permet d'évaluer la quantité d'iode obtenu par oxydation des iodures par l'air à 100°C. Ce blanc est ensuite soustrait au résultat obtenu lors du dosage du peroxyde.

Lors de nos premiers dosages, les microcapsules étaient broyées au mortier pour libérer le peroxyde avant d'être placées en milieu acide en présence de KI.

Par la suite nous avons directement placé, sans les broyer, les microcapsules dans le milieu réactionnel.

Les résultats du dosage du peroxyde sont les mêmes quelque soit la procédure utilisée. La membrane polymérique de la microcapsules est hydrolysée à chaud en milieu acide concentré, et le peroxyde est libéré.

IV.3.4. Utilisation des microcapsules.

IV.3.4.1. Rupture des microcapsules par ultrasons.

Après avoir dosé le peroxyde dans les microcapsules, ces dernières sont utilisées pour catalyser la réticulation d'un système polyester insaturé-styrène. Pour réaliser le mélange, l'accélérateur

(naphténate de cobalt) est introduit dans la résine à 0,2%. La résine est ensuite chargée de 10% de microcapsules. Le mélange est doucement homogénéisé avec un pôle en Téflon pendant 30 secondes.

Un thermocouple et la sonde du sonificateur sont introduits dans la résine pseudo-catalysée. L'amplitude ainsi que la durée de sonification sont fixées, et la rupture par ultrasons est déclenchée. L'acquisition de température est effectuée par système informatique.

Le sonificateur haute intensité utilisé est le Bioblock Scientific vibra-cell VCX 600 Watts à microprocesseur. L'appareil régule la quantité de courant fourni pour maintenir l'amplitude du va et viens de la sonde. La sonde est synthonisée pour résonner à $20 \text{ kHz} \pm 50\text{Hz}$.

IV.3.4.2. Détermination taux de conversion après sonification.

Un échantillon de polymère d'environ 10 mg est pesé avec précision, est introduit dans une capsule d'acier inoxydable. L'échantillon est alors soumis à une montée linéaire de température de 20 à 250°C à 5°C/min.

Les polymères sont conservés entre deux mesures dans des flacons étanches pour éviter une perte de styrène par évaporation.

IV.3.5. Détermination de la durée de vie en pot par viscosimétrie.

Dans un tube de verre de 22 cm de long et 1,1 cm de diamètre, rempli de résine catalysée, une bille d'acier est introduite et le tube est bouché hermétiquement à ses extrémités. Le tube est incliné à 45° et le temps mis par la bille pour parcourir 20 cm est mesuré.

Ce montage, n'est pas normalisé, mais nous permet rapidement de voir l'état de polymérisation de la résine et d'obtenir une estimation assez précise du temps de gel. Les tubes sont conservés à température ambiante à l'abri de la lumière.

1. Fiche technique de la résine orthophtalique NORSODYNE S 2541VL
2. Fiche du PMEC
3. Fiche de l'octoate de cobalt
4. DELAHAYE N., MARAIS S., SAITER J. M., METAYER M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 695-703 (1998).
5. LUZZI L. A., GERRAUGHTY R. J., *J. Pharm. Sci.*, 1964, **53**, 429-431.
6. SILBERT L. S., *Analyst*, 1992, **117**, 745-749.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

1. Publications.

-A-

AHMED L. S., XIA J., DUBLIN P. L., *J. M. S. Pure Appl. Chem.*, **A31 (1)**, 17-29 (1994). (ref.15-Part. III).

AKITA S., TAKEUCHI H., *Separation Science and Technology*, **31 (3)**, 401-412 (1996). (ref.16-Part. III).

-B-

BAKAN J. A., *Food technology*, **11.**, 34-44 (1973). (ref.8-Part. III)

BIHAN A., COUTURIER D., *Calorim. Anal. Therm.*, **28**, 309-314 (1997). (ref.35-Part. II)

BURGENBERG DE JONG H. G., KRUYT H. R., *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.*, **32**, 849 (1929). (ref.10-Part. III)

BURGESS D. J., CARLESS J. E., *International Journal of Pharmaceutics*, **27**, 61-70 (1985). (ref.28-Part. III)

BURGESS D. J., CARLESS J. E., *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, 1-8 (1984). (ref.27-Part. III)

BURGESS D. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 227-238 (1990). (ref.29-Part. III)

-C-

CAROTHERS W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548 (1929). (ref.1-Part. I)

CHEMTOB C., *Labo. Pharm. Probl. Tech.*, **32**, 702-709 (1984). (ref.21-Part. III)

COURTS A., *Chemistry and Industry*, **19**, 943-946 (1973). (ref.6-Part. III)

CURT T., *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 134-141 (1973). (ref.32-Part. III)

-D-

DELAHAYE N., MARAIS S., SAITER J. M., METAYER M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 695-703 (1998). (ref.12-Part. I et ref.5-Part. II)

DESCAMPS M., WILLART J. F., *Calorim. Anal. Therm.*, **28**, 108-109 (1997). (ref.34-Part. II)

DOELKER E., BURI P., *Pharm. Acta Helv.*, **50**, 73-87 (1975). (ref.9-Part. III)

-G-

GAYOT A., *Sci. Techn. Pharm.*, **10**, 141-156 (1981). (ref.3-Part. III)

-H-

HAN C. D., LEE D. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2859-2876 (1987). (ref.23-Part. II)

HORIE K., MITA I., KAMBE H., *J. Appl. Polym. Sci. A-1*, **8**, 1357-1372 (1970). (ref.11-Part. II)

HORIE K., MITA I., KAMBE H., *J. Appl. Polym. Sci. A-1*, **8**, 2839-2852 (1970). (ref.12-Part. II)

HUANG Y. J., CHEN C. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1573-1601 (1992). (ref.28-Part. II)

HUANG Y. J., CHEN C. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1533-1549 (1993). (ref.29-Part. II)

HUANG Y. J., CHEN C. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 151-165 (1993). (ref.30-Part. II)

HUANG Y. J., FAN J. D., LEE L. J., *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 684-692 (1990). (ref.31-Part. II)

HUANG Y. J., HSU T. J., LEE L. J., *Polymer*, **26**, 1247-1252 (1985). (ref.26-Part. II)

-I-

IMAI T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1055-1063 (1967). (ref.8-Part. II)

Industries et techniques, n°788, 178-179, décembre 1997. (ref.43-Part. III)

-J-

JUDD N. C. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1743-1755 (1965). (ref.2-Part. II)

-K-

KAMAL M. R., SOUROUR S., *Polym. Eng. Sci.*, **13(1)**, 59-64 (1973). (ref.14-Part. II)

KAMAL M. R., SOUROUR S., RYAN M., *SPE Technical Papers*, **19**, 187-191 (1973). (ref.15-Part. II)

KUBOTA H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2279-2297 (1975). (ref.9-Part. II)

KUBOTA H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2279-2297 (1975). (ref.19-Part. II)

-L-

LALART D., DEMBICKI P., *Calorim. Anal. Therm.*, **19**, P 10.1 (1988). (ref.17-Part. II)

LAM P. W. K., PLAUMANN H. P., TRAN T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 3043-3057 (1990).
(ref.22-Part. II)

LAM P. W. K., *Polym. Compos.*, **8**, 427-434 (1987). (ref.21-Part. II)

LEARMONTH G. S., PRITCHARD G., REINHARDT J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 619-625
(1968). (ref.3-Part. II)

LEE D. S., HAN C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 419-429 (1987). (ref.24-Part. II)

LEE D. S., HAN C. D., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 955-963 (1987). (ref.25-Part. II)

LUZZI L. A., GERRAUGHTY R. J., *J. Pharm. Sci.*, **53**, 429-431 (1964). (ref.31-Part. III et
ref.3-Part. IV)

-M-

MADAN P. L., LUZZI L. A., PRICE J. C., *J. Pharm. Sci.*, **61**, 1586-1588 (1972). (ref.30-Part.
III)

MAGILL M., *Cosmetics and toiletries*, **105**, 59-62 (1990). (ref.7-Part. III)

-N-

NIXON J. R., KHALIL S. A. H., CARLESS J. E., *J. Pharm. Pharmac.*, **18**, 409-416 (1966).
(ref.23-Part. III)

NIXON J. R., KHALIL S. A. H., CARLESS J. E., *J. Pharm. Pharmac.*, **20**, 215-225 (1968).
(ref.26-Part. III)

NIXON J. R., KHALIL S. A. H., CARLESS J. E., *J. Pharm. Pharmac.*, **20**, 348-354 (1968).
(ref.24-Part. III)

NIXON J. R., KHALIL S. A. H., CARLESS J. E., *J. Pharm. Pharmac.*, **20**, 528-538 (1968).
(ref.25-Part. III)

-P-

PACI M., VECCHIO E. D., CAMPANA F., *Polym. Bull.*, **15**, 21-27 (1986). (ref.4-Part. II)

PHARES R. E., SPANDARIO G. J., *J. Pharm. Sci.*, **53**, 515-521 (1964). (ref.22-Part. III)

PUSATCIOGLU S.Y., FRICKE A. L., HASSLER J. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 937-946 (1979).
(ref.18-Part. II)

-R-

RYAN M. E., DUTTA A., *Polymer*, **20**, 203-206 (1979). (ref.20-Part. II)

-S-

SAKKAS D., ABADIE M. J. M., *Caoutchoucs et Plastiques*, **701**, 75-77 (1990). (ref.9-Part. I)

SAKKAS D., ABADIE M. J. M., *Composites*, **6**, 65-71 (1990). (ref.8-Part. I)

SILBERT L. S., *Analyst*, **117**, 745-749 (1992). (ref.44-Part. III et ref.4-Part. IV)

SOUROUR S., KAMAL M. R., *Thermochemica Acta*, **14**, 41-59 (1976). (ref.16-Part. II)

SOUROUR S., KAMAL M. R., *SPE Technical Papers*, **18**, 93-98 (1972). (ref.13-Part. II)

SPEISER P., *Labo. Pharm. Probl. Techn.*, **26**, 547-552 (1978). (ref.14-Part. III)

-T-

TRAISNEL M., GAYOT A., *Actualités pharmaceutiques*, **164**, 42-46 (1980). (ref.2-Part. III)

-V-

VAN MELE B., VAN ASSCHE G., VAN HEMELRIJCK A., RAHIER H., *Calorim. Anal. Therm.*, **28**, 107 (1997). (ref.33-Part. II)

VEIS A., ARANYI C., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1203-1210 (1961). (ref.41-Part. III)

-W-

WARFIELD R. W., PETREE M. C., *S. P. E. Trans.*, **1**, 3-8 (1961). (ref.1-Part. II)

-Y-

YANG Y. S., LEE L. J., *Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1325-1342 (1988). (ref.14-Part. I et ref.7-Part. II)

YANG Y. S., LEE L. J., *Calorim. Anal. Therm.*, **19**, P 3.1 (1988). (ref.27-Part. II)

YANG Y. S., LEE L. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2313-2330 (1989). (ref.10-Part. II)

YANG Y. S., LEE L. J., *Polym. Proc. Eng.*, **5**, 327-356 (1987). (ref.13-Part. I et ref.6-Part. II)

YANG Y. S., LEE L. J., *Polymer*, **29**, 1793-1800 (1998). (ref.7-Part. I et ref.32-Part. II)

2. Ouvrages scientifiques.

AUBINEAU C., AUDEBERT R., "Les polymères organiques", 1ère Ed., Presses Universitaires de France, Paris (1974). (ref.6-Part. I)

BUNGENBERG de JONG H. G., "Colloïd Science", vol. 2, KRUYT H. R., Elsevier Publishing Company Inc., Amsterdam (1949).(ref.12-Part. III)

Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol 11, 12 et 15, 2nd Ed., Wiley-Interscience Publication, John WILEY & Sons, New York (1987). (ref.3-Part. I)

FANGER G. O., "In microencapsulation", Ed. J. VANDEGAER, Plenum Press, New York (1974). (ref.13-Part. III)

KONDO T., "Surface and colloïd sciences", vol 10, Plenum Press, New York (1978). (ref.5-Part. III)

KRUYT H. R., OVERBEEK J. Th. G., "Initiation à la chimie physique (Chimie colloïdale en particulier)", Masson, Paris (1961). (ref.11-Part. III)

MARECHAL E., ARLAUD P., CANARD P., "Techniques de l'ingénieur", J3, AM2 (1996). (ref.5-Part. I)

NORSOLOR/GROUPE CDF CHIMIE, "Les polyesters insaturés", Techno-Nathan, Paris (1988). (ref.4-Part. I)

3. Brevets.

CHANDLER B. B., MITCHELL D. C., International patent, 18-01-1993, **PCT/GB93/00107** (1993). (ref.40-Part. III)

CHERNACK M., US patent, 22-07-1987, **4,808,639** (1989). (ref.36-Part. III)

ELLIS. C., US patent, 21-05-1936, **2,195,632** (1940). (ref.2-Part. I)

HINTERWALDNER R., US patent, 13-08-1976, **4,101,501** (1978). (ref.37-Part. III)

HINTERWALDNER R., US patent, 3-08-1976, **4,154,774** (1979). (ref.38-Part. III)

KORBEL G. E., NEWELL R. G., US patent, 23-3-1984, **4,503,161** (1985). (ref.35-Part. III)

NEWELL R. G., RUDE H. E., US patent, 28-6-1979, **4,237,252** (1980). (ref.33-Part. III)

NEWELL R. G., US patent, 28-06-1979, **4,252,708** (1981). (ref.34-Part. III)

SANDERSON W. R., European patent, 8-04-1988, **0,287,288** (1988). (ref.39-Part. III)

VEIS A., COHEN J., ARANYI C., US patent, **3,317,434** (1967). (ref.42-Part. III)

4. Thèses.

BARBIEUX F., "Mise en œuvre et contrôle d'un procédé de revêtement d'acier aluminé par des verres de phosphates". Thèse de doctorat, Génie des procédés industriels : Compiègne, UTC : 1996. (ref.17-Part. III)

DRAOUI M., "Application du procédé sol-gel : verre à l'obtention de matériaux phosphates utilisables en génie biomédical". Thèse de doctorat, Spectrochimie : Lille, USTL : 1985. (ref.19-Part. III)

DRAOUI M., "Les colloïdes phosphatés et leur utilisation potentielle dans l'industrie pharmaceutique". Thèse d'état, Es-sciences physiques : Rabbat, Mohamed V : 1992. (ref.18-Part. III)

GOMEZ F., "Gestion d'un procédé de vitrification de métaux à partir de coacervats de polyphosphates". Thèse de doctorat, Génie des procédés industriels : Compiègne, UTC : 1998. (ref.20-Part. III)

5. Divers.

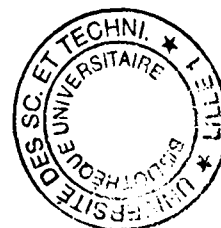
Fiches descriptives des accélérateurs et catalyseurs commercialisés par la société Akzo Nobel Chemical. (ref.15-Part. I)

Norme AFNOR NF T 51-512, Résines de polyesters non saturés, Mesure de la durée de gélification à 25°C. (ref.10-Part. I)

Pharmacopée Française, IXe édition, Additif n°20, Définition des microcapsules (1980). (ref.1-Part. III)

Pharmacopée Française, Xe édition, Sphéroïdes médicamenteux (1990). (ref.4-Part. III)

Société AKZO, communication interne. (ref.11-Part. I)



Etude de résines thermodurcissables, et d'un système catalytique encapsulé.

Résumé :

La réaction de copolymérisation entre un polyester insaturé et le styrène est généralement initiée par un peroxyde. Cependant, la durée de vie en pot d'une résine polyester insaturé pré-catalysée (contenant le peroxyde) n'est que de quelques heures. Pour l'augmenter, nous avons envisagé d'isoler physiquement le peroxyde de la résine polyester. Nous nous sommes donc orientés vers la technique de microencapsulation. Nous proposons ici une méthode d'encapsulation du peroxyde par coacervation. Ainsi, la durée de vie en pot de la résine contenant le peroxyde sous forme de microcapsules est multipliée par 9. Les microcapsules peuvent être rompues sous l'effet des ultrasons.

Nous présentons une étude des différents paramètres associés à la polymérisation : temps de gel, température de pic exotherme, nature du catalyseur et de l'accélérateur. Nous précisons également l'influence de la température sur ces différents paramètres. Les courbes de réactivité déterminées pour une large gamme de systèmes catalytiques peuvent servir d'abaques aux utilisateurs de la résine.

Nous étudions aussi par analyse enthalpique différentielle (A.E.D.) les caractéristiques thermodynamiques de la réaction (taux de conversion, réactivité résiduelle), ainsi que les paramètres cinétiques qui sont accessibles en utilisant les modèles mathématiques décrits dans la littérature.

Mots clés : Microencapsulation - Peroxyde - Coacervation - Polyester insaturé - Analyse Enthalpique Différentielle (A.E.D) - Cinétique .

A study of the polymerization of thermosetting polymers, and of a microencapsulated peroxide curing agent.

Summary :

The curing reaction of a thermoset polyester is generally initiated by a peroxide. However, the pot-life of an unsaturated polyester containing peroxide is only few hours. In order to increase this pot-life, we suggested to isolate physically the peroxide from the resin. For this purpose, we choose the microencapsulation technique by coacervation. Microcapsules, randomly scattered throughout the resin, contain an amount sufficient for curing the resin. By this means, pot-life can be about nine-fold increased. Afterwards, the microcapsules are broken upon the application of an ultrasonic energy.

Numerous influent factors that govern polymerization are herein studied. We particularly focussed on several parameters : gel time, temperature of the exothermic peak, reaction temperature, nature of the reactants (accelerators and iniatiators). Curves obtained can serve as a plotter for resins users.

The curing of a thermoset polyester was investigated by using isothermal and dynamic techniques, such as differential scanning calorimetry (D.S.C.). We determined the thermodynamic characteristics (extent of cure, residual reactivity) and kinetic parameters (by using mathematical models described in litterature) of the polymerization.

Keywords : Microencapsulation - Peroxyde - Coacervation - Unsaturated polyester - Differential Scanning Calorimetry - Kinetics .