

N° d'ordre : 2528

THESE



présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN CHIMIE
Spécialité Chimie Organique et Macromoléculaire

par
Brigitte VANTORRE – DEFOORT
Ingénieur E.N.S.A.I.T.

POLYMERISATION SOUS RAYONNEMENT IONISANT D'UNE
RESINE ACRYLIQUE POUR MATERIAUX COMPOSITES :
Etude cinétique et Modélisation.

Soutenue le 25 mai 1999 devant le jury composé de :

M. Jean-Pierre PASCAULT
M. Jacques VERDU

Rapporteur
Rapporteur

M. Adolphe CHAPIRO
M. Xavier COQUERET
M. Guy LARNAC
Mme Joëlle MORCELLET
M. José PABIOT

Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Je tiens à remercier en premier lieu M. Xavier Coqueret, Professeur à l'E.N.S.C.L. et Directeur du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille de m'avoir proposé ce sujet de recherche passionnant, et de l'avoir encadré en faisant preuve d'un intérêt soutenu, ne comptant ni son temps, ni son énergie. Je lui exprime ici ma profonde reconnaissance et le plaisir que j'ai eu à travailler sous sa direction.

Cette étude est le fruit d'une collaboration entre le L.C.M de Lille et l'établissement aquitain de Aerospatiale dont j'ai eu la chance de faire partie dans le cadre d'une convention CIFRE. Je suis extrêmement reconnaissante envers M. Guy Larnac, Docteur en Science des Matériaux à Aerospatiale d'avoir suivi ces travaux avec intérêt. Je tiens à le remercier pour sa gentillesse et sa disponibilité lors de mes déplacements à Saint-Médard en Jalles.

Merci également à M. Jean-Marc Dupillier, qui a supervisé les débuts de cette étude et m'a aidée dans la phase de modélisation.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Monsieur Pascault, Professeur à l'I.N.S.A. de Lyon, et de Monsieur Verdu, Professeur à l'E.N.S.A.M. de Paris, qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Merci également à Monsieur Pabiot, Professeur aux Mines de Douai, qui a accepté d'être le président de mon jury de thèse et à Madame Morcellet, Professeur à l'E.U.D.I.L. de Lille, qui a bien voulu juger ce document.

Enfin, je remercie particulièrement Monsieur Chapiro, Directeur de Recherches honoraire au C.N.R.S., qui a bien voulu me faire l'honneur de sa présence parmi les membres du jury.

Je remercie X. Dupont et F. Ploux, G. Geuskens et D. Pierre ainsi que U. Maschke pour l'utilisation des sources de rayonnement à Bordeaux, Bruxelles et Lille.

Je remercie également Delphine Roussel, Colette, J.Do, Frédéric, Garance et Orlane pour leur aide... ou leur bonne humeur ! J'espère revoir l'ensemble des membres du laboratoire, particulièrement Smaïl, Nicole, Bernard, Aline, Sébastien, Frédéric C, Catherine... et vous tous que je n'ai la place de citer...

Enfin, merci à toi David pour ton soutien inestimable, pour l'énergie et le temps passés derrière le clavier de notre P.C. à développer des programmes informatiques précieux, et encore pardon pour les week-end volés... Merci aussi à mes parents, à Marie et Jef, et à toute la famille pour leur soutien tout au long de mes études.

INTRODUCTION	5
1 Contexte industriel et problématique	7
2 Etat de l'art en polymérisation réticulante	8
3 Démarche retenue	9
4 Moyens d'irradiation et méthodes utilisées	10
I. RAYONNEMENT IONISANT ET POLYMÉRISATION DE MATRICES ORGANIQUES	13
1 Les rayonnements ionisants	15
1.1 Applications des rayonnements ionisants	15
1.2 Présentation des différents rayonnements	15
1.3 Dépôt d'énergie dans la matière	16
1.4 Interaction rayonnement ionisant / matière	17
1.5 Définition de grandeurs spécifiques	20
1.6 Les accélérateurs d'électrons	22
1.7 La dosimétrie	28
2 Polymérisation de matrices organiques	33
2.1 Matrices organiques pour matériaux composites hautes performances	33
2.2 Etat de l'art en polymérisation réticulante sous rayonnement	49
2.3 Effets thermiques sous rayonnement ionisant	58
II. MÉTHODES D'ANALYSE.	67
1 Mesure du taux de gel	69
2 Suivi cinétique de la polymérisation par spectroscopie IRTF	71
2.1 Introduction	71
2.2 Analyse en transmission	72
2.3 Analyse en réflexion diffuse	81
3 Analyse enthalpique différentielle	89
4 Etude thermomécanique de films polymérisés	91
4.1 Introduction	91
4.2 Caractéristiques viscoélastiques	91
4.3 Mode opératoire	91
4.4 Analyse des résultats	93

III. ETUDE CINÉTIQUE SUR FILMS MINCES.	99
1 Introduction	101
2 Aspect thermique de la polymérisation sous rayonnement de couches minces	102
2.1 Introduction	102
2.2 Problématique	103
2.3 Hypothèses et simplifications	103
2.4 Modélisation du dépôt de dose et de la conversion des fonctions réactives.	106
2.5 Résultats de la simulation	109
3 Polymérisation sous le rideau d'électrons du générateur Electro Curtain CB150	114
3.1 A température ambiante, sous azote	114
3.2 Influence de la température lors de la polymérisation sur le CB 150	127
3.3 Analyse critique des résultats précédents	133
3.4 Conclusion concernant les irradiations sur le générateur CB150	135
4 Dans l'installation industrielle ...	136
4.1 Préparation et irradiation des échantillons	136
4.2 Influence du débit de dose sur la cinétique de polymérisation	136
4.3 Résultats en isotherme à température variable à Unipolis (EB)	152
4.4 Polymérisation sous rayons X	153
4.5 Conclusion	155
IV. PROPRIÉTÉS THERMO-MÉCANIQUES.	159
1 Introduction	161
2 Mesure de la température de transition vitreuse	161
2.1 Première approche expérimentale	161
2.2 Avancement de la réaction et température de transition vitreuse	163
2.3 Approches de la relation Tg / conversion	164
2.4 Conclusion	172
3 Autres aspects de la viscoélasticité des polymères	173
3.1 Exploitation de la mesure des modules	173
3.2 Evaluation de l'hétérogénéité des réseaux formés	176
3.3 Effet d'un post traitement thermique sur les propriétés mécaniques	181
4 Conclusion sur les analyses mécaniques	182

V. MODÉLISATION.	185
1 Introduction	187
2 Analyse bibliographique	187
2.1 Modèles mécanistiques	188
2.2 Modèles phénoménologiques	188
3 Proposition de modèle pour notre système	190
3.1 Préliminaires	190
3.2 Evaluation des différents paramètres	193
3.3 Modèle proposé – Récapitulatif des équations	195
4 Mise au point : modélisation de la polymérisation sur films minces	196
4.1 Variation du débit de dose instantané, polymérisation en atmosphère inerte	196
4.2 Variation de la température, polymérisation sous film de Pet	198
4.3 Unipolis : prise en compte de la fréquence	200
5 Validation du modèle sur blocs de résine	201
5.1 Préparation des blocs	201
5.2 Modélisation de la polymérisation des blocs de résine	207
6 Application aux composites	211
6.1 Bloc composite polymérisé par irradiation en statique	211
6.2 Pièce composite complexe polymérisée en dynamique	212
7 Conclusion concernant la modélisation	219
CONCLUSION GÉNÉRALE	223
ANNEXES	227
1 Résolution de l'équation de la chaleur.	229
2 Simulations des champs de température, polymérisation sous atmosphère inerte.	231
3 Accessoire embarqué pour les polymérisations à température différente de l'ambiante	233
4 Photopolymérisation de la résine EpAc	235
5 Polymérisation de la résine EpAc sous rayonnement Gamma	241
6 Etude de la terminaison bimoléculaire, faisceau d'électrons pulsé	243
7 Terminologie, Notations et Unités	245
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	247

INTRODUCTION.

1 CONTEXTE INDUSTRIEL ET PROBLEMATIQUE

La division Espace et Défense de Aerospatiale conçoit, développe et produit des structures en matériau composite bobiné pour des propulseurs à poudre de missiles balistiques et des réservoirs de combustibles liquéfiés. Si les premières applications étaient de petit volume, l'évolution des besoins et des performances a conduit à appliquer cette technologie à des structures de plus en plus grandes : on envisage aujourd'hui des capacités pouvant atteindre 10 mètres de longueur et 5 mètres de diamètre. Aerospatiale est le premier constructeur européen dans ce domaine et son expérience est fondée sur la production de ce type de structures depuis les années 1960. Après le verre et le Kevlar, ce sont actuellement les fibres de carbone qui sont utilisées comme renfort. En effet, leurs propriétés en terme de comportement mécanique sont supérieures. Vers la fin des années 1970, des travaux de recherche ont été initiés dans le but de diminuer le coût énergétique, voire de permettre la suppression du traitement thermique à haute température de l'ensemble fibre / résine. Parmi les diverses techniques envisagées (Tableau 1), le traitement par des faisceaux d'électrons accélérés avait permis d'obtenir des composites à performances équivalentes ou améliorées par rapport à celles obtenues par le processus thermique habituel (1).

Procédé	Avantages	Inconvénients
Infrarouge	- Faible coût - Chimie du thermique	- Peu d'intérêt par rapport au procédé en étuve
Micro Ondes	- Efficace pour le verre et le Kevlar	- Faible pénétration pour le carbone - Procédé thermique
Ultra Violet	- Mise en œuvre simple	- Pénétration insuffisante
Rayons γ	- Mise en œuvre simple - Pénétration importante	- Pérennité de la source - Temps de polymérisation élevés - Problèmes de sécurité - Nécessite une chimie adaptée - Coût élevé
Electrons	- Mise en œuvre simple - Pénétration intéressante - Rapidité de polymérisation	- Nécessité d'une chimie adaptée - Spécificité des équipements - Pénétration limitée en fonction de l'accélérateur (2,5 cm de composite carbone pour une énergie de 10 MeV) - Investissement élevé
Rayons X (freinage)	- Mise en œuvre simple - Forte pénétration	- Idem électrons - Débit de dose plus faible - Polymérisation plus lente

Tableau 1 : Procédés de polymérisation envisagés par Aerospatiale en 1970.

La polymérisation sous rayonnement est ainsi apparue comme l'alternative la plus prometteuse. Il fut donc décidé de développer le procédé d'activation « à froid » par traitement sous rayonnement ionisant (électrons ou rayons X) et Aerospatiale lance en 1990 la construction de l'unité de production UNIPOLIS (UNIté de POLYmérisation par IoniSation), équipée d'un accélérateur de forte puissance et de haute énergie. En 1995, la technologie de polymérisation par ionisation fut retenue pour le nouveau programme de missiles balistiques M 51.

L'objectif de notre travail est de contribuer à l'optimisation du procédé de fabrication des capacités en matériau composite dans un contexte industriel qui impose certaines contraintes (géométrie de la structure, discontinuité du traitement, qualité et performances du matériau).

L'étude concerne des composites à base de fibres de carbone. La résine utilisée, nommée « EpAc » au fil de l'étude, est une résine réticulable sous rayonnement fournie par Aerospatiale. Il s'agit d'une formulation à base d'époxy acrylates, se polymérisant par un mécanisme radicalaire.

Nous avons cherché à obtenir un modèle prédictif des caractéristiques du matériau formé à partir de la connaissance des paramètres du traitement sous rayonnement et de la géométrie de la pièce concernée. En effet, si la dose est le paramètre habituellement considéré comme caractéristique du traitement ionisant, l'influence du débit de dose et de la température de polymérisation sont deux autres aspects qu'il ne faut pas négliger pour maîtriser le procédé.

2 ETAT DE L'ART EN POLYMERISATION RETICULANTE

Les domaines d'applications des rayonnements ultraviolet (UV) et des faisceaux d'électrons (nommés EB pour Electron Beam), sont en expansion et se répartissent en deux grandes catégories :

- Les applications couches minces

Cette catégorie comprend les revêtements sur métaux, textiles, bois, papier ou polymères, les stratifiés, les encres, vernis et adhésifs ainsi que le secteur important de l'électronique. Ces applications sont plus largement couvertes par les technologies UV que par l'EB.

- Les objets et composites massifs

Des matériaux composites peuvent être élaborés sous UV et sous EB. Le domaine des matériaux épais à haute tenue mécanique et thermique polymérisés sous rayonnement s'est développé en Europe et en Amérique du Nord depuis une vingtaine d'années. Parallèlement aux travaux menés en France par Aerospatiale se sont développées des études de faisabilité de

pièces massives par l'Atomic Energy of Canada Limited (AECL) au Canada (2, 3, 4, 5). En 1994 a démarré aux U.S.A. un programme de recherche sur le développement de la polymérisation sous rayonnement pour l'aéronautique et l'automobile, alors que Aerospatiale a initié en 1996 le programme Technicopolis destiné à évaluer la polymérisation par ionisation dans le domaine des transports.

Des avancées importantes, concernant la description et la compréhension des polymérisations photo-amorcées, ont été permises grâce au développement de méthodes d'analyse performantes et fiables, comme la calorimétrie différentielle ou la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Des études cinétiques en infrarouge en temps réel (RTIR), menées par Decker ont montré l'influence de certains effets chimiques et physiques sur le déroulement de la polymérisation (74). Un certain nombre de comportements particuliers sont par ailleurs observés dans le cadre de ces réseaux très denses : autoaccélération et décélération de la polymérisation, conversion incomplète des groupements fonctionnels, microhétérogénéité, piégeage de radicaux, retard à la contraction volumique. Les études académiques portant sur la polymérisation sous faisceaux d'électrons sont moins nombreuses que celles concernant la photopolymérisation. Ceci est lié à la technologie EB, moins utilisée, et qui nécessite un investissement beaucoup plus lourd.

L'ensemble de ces acquis dans le domaine du rayonnement UV ou EB constitue une base solide pour la conduite de nos travaux et pour l'interprétation des résultats (6).

3 DEMARCHE RETENUE

La finalité de ce travail est la modélisation de la polymérisation (T_g , conversion) au sein de structures composites EpAc / fibres de carbone complexes.

Nous avons tout d'abord focalisé notre étude sur la polymérisation de la résine, qui est le point clé du problème. Les analyses physico-chimiques sur la résine seule sont en effet plus précises et plus simples à réaliser. La transposition de l'étude aux matériaux composites devrait pouvoir se faire ensuite aisément, la fibre de carbone étant particulièrement inerte sous rayonnement. Les problèmes d'interface fibre / résine ne seront pas pris en compte.

Notre premier souci a été de définir précisément les paramètres qui influencent la cinétique de polymérisation réticulante (dose, débit de dose, température de polymérisation) et de quantifier leur influence. Dans un deuxième temps, nous avons cherché à relier les propriétés mécaniques du matériau à l'avancement de la polymérisation.

L'étape de modélisation consistera ensuite à traduire l'ensemble des données acquises en équations reliant les propriétés physico-chimiques mesurées (conversion des fonctions réactives, propriétés mécaniques) aux paramètres de traitement (dose, débit de dose, température). Ces relations seront vérifiées sur des systèmes isothermes simples, sur des échantillons de résine de dimensions limitées. L'étape ultime dans la modélisation est finalement le passage à des structures composites de géométrie complexe. Cela nécessite en effet la prise en compte de la fibre de carbone et de la géométrie de la structure dans les bilans effectués, particulièrement au niveau thermique.

4 MOYENS D'IRRADIATION ET METHODES UTILISEES

UNIPOLIS est un moyen d'irradiation très performant. Il s'agit cependant d'une installation industrielle qui permet la polymérisation de pièces massives, mais ne s'adapte pas aisément à un travail plus académique de suivi et de compréhension des phénomènes. L'accélérateur de laboratoire Electro Curtain CB 150 nous a permis de réaliser de très nombreuses irradiations sur films minces afin d'acquérir des données en quantité importante. Ces deux générateurs de conception et de vocation très différentes, se sont révélés tout à fait complémentaires pour mener à bien notre étude. Des irradiations sous des sources de rayonnement UV (lampe Hanovia au Xénon et unité Minicure à vapeur de mercure) ou sous rayonnement Gamma (Gammacell) ont été réalisées afin d'obtenir certains résultats complémentaires.

La cinétique de polymérisation est suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : la disparition des fonctions acrylates est observée, soit par analyse en transmission sur films minces, soit en réflexion diffuse sur poudre pour caractériser des objets massifs en résine ou composite. Le taux de gel de la résine a également été évalué.

L'analyse mécanique du polymère est réalisée par analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA). Cette méthode nous apporte en particulier des informations sur la température de transition vitreuse du matériau.

Nous allons dans une première partie présenter d'une part les rayonnements ionisants et leurs spécificités, partant d'une approche très générale pour aller jusqu'à exposer en détail le matériel que nous avons utilisé ; d'autre part, nous effectuerons une synthèse rapide concernant les polymérisations de matrices organiques.

Dans un deuxième chapitre, nous exposerons les principales méthodes d'analyse que nous avons expérimentées. Alors qu'un aperçu rapide suffira dans le cas de l'analyse mécanique et de l'analyse enthalpique différentielle, le suivi de la polymérisation par spectroscopie infrarouge sera plus détaillé.

Nous présenterons et discuterons ensuite l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus en ce qui concerne le traitement sous rayonnement de la formulation EpAc. Les aspects cinétiques et thermiques seront tout d'abord appréhendés. Dans un deuxième temps, des relations entre l'avancement de la réaction et les propriétés mécaniques du matériau seront établies.

Basée sur ces considérations cinétiques et mécaniques, la modélisation de la polymérisation sous rayonnement sera présentée finalement, de la mise en équation à la simulation de la polymérisation sur pièces composites complexes.

Si le premier chapitre constitue une approche globale de la littérature ayant trait à la problématique posée par cette étude, nous avons préféré aborder certains points particuliers de la bibliographie parallèlement aux résultats expérimentaux et à leur discussion dans les chapitres qui suivront.

**I. RAYONNEMENT IONISANT
ET POLYMERISATION DE
MATRICES ORGANIQUES.**

La première partie de ce chapitre concerne les rayonnements ionisants dans le contexte de l'élaboration de matériaux composites. Après avoir présenté divers aspects fondamentaux, nous détaillerons les interactions rayonnement / matière et présenterons enfin les équipements dont nous avons disposé pour l'étude.

1 LES RAYONNEMENTS IONISANTS

1.1 Applications des rayonnements ionisants

Les applications des énergies ionisantes sont diverses et variées. Les électrons accélérés sont utilisés pour le traitement de denrées alimentaires pour lesquelles de très faibles doses de rayonnement sont requises. Les électrons, les rayons X et γ permettent d'éviter la germination des fruits et légumes, de désinfecter, de stériliser ou d'allonger la durée de conservation. Cette technique présente de nombreux avantages, en particulier celui d'éviter toute décomposition (travail à basse température) et toute présence de résidus toxiques au sein des produits. Le Tableau 2 suivant résume quelques applications des électrons accélérés et les doses nécessaires aux processus envisagés (7, 8).

<i>Application</i>	<i>Dose requise (kGy)</i>
Contrôle de germination	0,01-0,15
Irradiations en solutions aqueuses	1-9
Traitement de denrées alimentaires	1-10
Polymérisation sous rayonnement	50-100
Stérilisation de produits médicaux	10-80
Réticulation de polymères	20-500

Tableau 2 : Doses requises pour différentes applications des rayonnements ionisants.

1.2 Présentation des différents rayonnements

Nous pouvons distinguer les rayonnements « électromagnétiques » ou encore « à fonction d'onde », telles que le rayonnement ultraviolet ou les micro-ondes, des rayonnements « particuliers », comme les électrons accélérés. Parmi toutes ces formes de rayonnement, sont appelés rayonnements ionisants tous les faisceaux de particules ou de photons dont l'énergie est suffisante pour produire une ionisation de la matière qui les absorbe. Ce sont principalement les électrons accélérés, les rayons X durs et le rayonnement γ . La classification

entre rayonnement ionisant ou non se fait donc en fonction de leur caractère énergétique, comme il est précisé dans le Tableau 3 ci-dessous.

Rayonnement	Type	Energie (eV)	
Infrarouge	Photons	1	} → Rayonnements non ionisants
Ultraviolet	Photons	2 - 10	
Rayons X mous	Photons	10 ² - 10 ⁴	
Rayons X durs	Photons	10 ⁵	} → Rayonnements ionisants
Rayons γ	Photons	1,17 et 1,33 10 ⁶	
Electrons	Particules	10 ⁵ – 3 10 ⁶	

Tableau 3 : Classification des différents rayonnements suivant leur énergie.

1.3 Dépôt d'énergie dans la matière

La différence entre les interactions matière / rayonnement pour les rayonnements ionisants ou non est présentée sur la Figure 1 suivante.

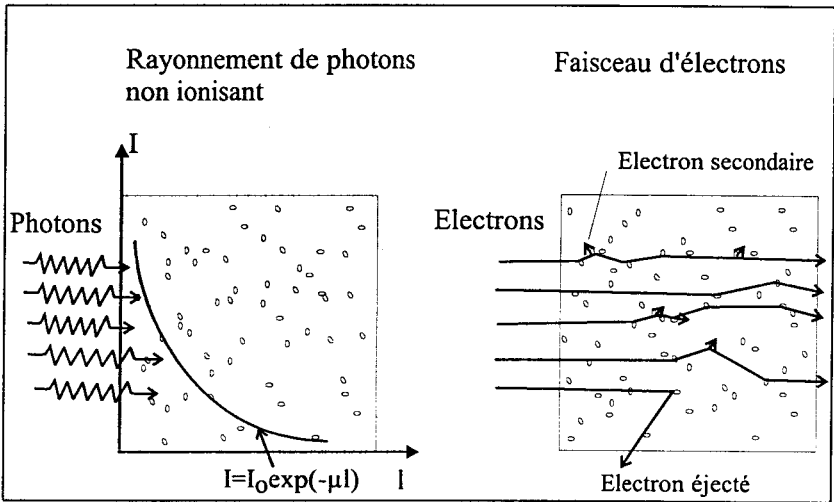


Figure 1 : Dépôt d'énergie dans la profondeur de la matière traversée.

Dans le cas des rayonnements photoniques peu énergétiques, il ne se produit pas d'ionisation directe de la matière : les réactions chimiques dépendent de l'aptitude du substrat organique à absorber les photons et à induire les processus photochimiques qui entraînent les réactions ultérieures dans le matériau. Lorsqu'un tel rayonnement traverse un matériau, les photons sont absorbés et l'intensité du rayonnement diminue exponentiellement en fonction de la

profondeur de pénétration atteinte. Les électrons accélérés, par contre, ne sont pas absorbés, mais des interactions avec le matériau se produisent.

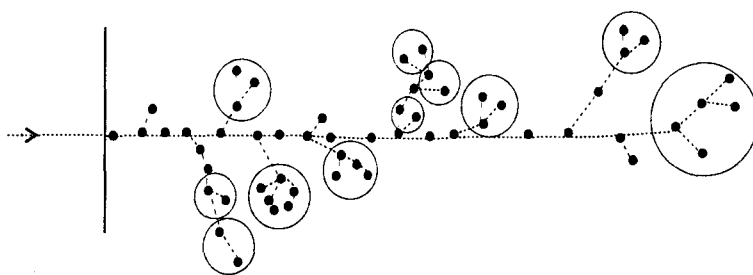


Figure 2 : Schéma de la dissipation d'énergie (9).

Des électrons incidents peuvent subir des collisions dites « élastiques », phénomène qui dévie ces électrons de la trajectoire du faisceau incident et qui n'entraîne aucune dissipation d'énergie dans la matière. Les électrons peuvent également engendrer des collisions « inélastiques » avec les électrons de valence d'un atome (Figure 2). La trajectoire du faisceau ne change pas ou peu lors de ce type de collision. L'énergie perdue donne naissance à des atomes et des molécules ionisés. Les collisions inélastiques entraînent une dissipation d'énergie dans la matière.

1.4 Interaction rayonnement ionisant / matière

Dans le cas des rayonnements ionisants, nous observons une absorption non sélective de l'énergie par la matière. Même si les actes primaires du dépôt d'énergie diffèrent, les conséquences chimiques de l'interaction rayonnement ionisant / matière sont de même nature pour les faisceaux de photons et les électrons : il y a formation de radicaux libres. Nous présentons tout d'abord l'ionisation du substrat, puis les réactions chimiques dans le matériau.

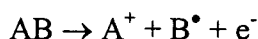
1.4.1 Ionisation du substrat

Les interactions rayonnement / matière sont présentées ci-après dans le cas de l'irradiation par des faisceaux d'électrons (10).

Dans le cas des rayonnements ionisants, si l'énergie cédée par l'électron incident est suffisamment grande par rapport à l'énergie de l'électron de valence, celui-ci peut être éjecté et donner naissance à un ion chargé positivement :

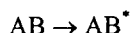


L'ionisation peut être suivie d'une fragmentation moléculaire, phénomène qui est le principe de base de la spectrométrie de masse :

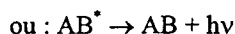
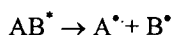


(B est une entité neutre ou un radical)

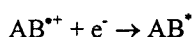
Si l'énergie transférée aux électrons de valence est inférieure à l'énergie nécessaire à l'ionisation, la molécule est amenée dans un état excité :



Cette molécule peut ensuite être désactivée, soit par dissociation, soit par production de chaleur ou par émission d'un quantum de lumière :

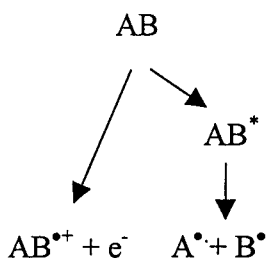


Une neutralisation des molécules ionisées formant des molécules excitées peut également se produire :



Les molécules à l'état excité sont le plus souvent dissociées en radicaux libres.

Finalement, les espèces actives résultant des interactions primaires d'un rayonnement ionisant avec la matière sont des ions, des électrons, des radicaux libres. Le processus peut être décrit par le schéma suivant :



Les espèces moléculaires formées conduiront à des modifications macroscopiques au sein du matériau que nous détaillons dans le paragraphe suivant.

Nous nous intéresserons uniquement dans la suite de cette étude au domaine des matériaux polymères.

1.4.2 Réactions chimiques induites par ces interactions rayonnement / matière

Les réactions découlant de la création de centres actifs dans la matière dépendent du milieu chimique environnant. De manière générale, trois types de réactions prédominent :

- la polymérisation,
- la réticulation,
- la dégradation par rupture de chaîne.

Dans le cas de monomères ou de prépolymères comportant des fonctions réactives sous rayonnement, l'interaction matière / rayonnement conduit à la polymérisation rapide du composé irradié. La polymérisation de matrices organiques sera développée dans la deuxième partie de ce chapitre.

Pour des polymères préexistants au moment de l'irradiation, il peut y avoir réticulation ou dégradation selon la nature des enchaînements rencontrés (11, 12). La réticulation est définie par la création d'un pontage entre deux chaînes différentes, se traduisant par une augmentation de la masse moléculaire ; alors que la dégradation est définie par la scission de la chaîne principale du polymère irradié et par une diminution de la masse moléculaire. En milieu anaérobie, les radicaux libres vont essentiellement donner lieu à des réticulations et des coupures de chaînes, ces deux réactions étant en compétition. Pour la plupart des polymères, l'un des deux mécanismes prédomine (Tableau 4).

<i>Coupures de chaînes prédominantes</i>	<i>Réticulation prédominante</i>
Polyisobutylène	Polyéthylène
Polyfluorure de vinyle	Polypropylène
Polytétrafluoroéthylène	Polybutadiène
Polyacrylonitrile	Polystyrène
Polyméthacrylate de méthyle	Polychlorure de vinyle
Polyméthacrylonitrile	Polychloroprène
Polyoxyméthylène	Caoutchouc naturel
Polysulfure d'éthylène	Polyamides
Polysulfure de propylène	Polyesters
Polyalanine	Polyuréthanes
Cellulose	Polyacrylates

Tableau 4 : Aptitude de quelques polymères à la réticulation ou à la scission lors de l'irradiation en milieu anaérobie.

Après avoir détaillé les interactions matière / rayonnement, nous explicitons dans le paragraphe suivant la terminologie caractérisant le traitement sous rayonnement, en particulier en ce qui concerne la quantification de l'énergie absorbée par le matériau. Ces termes seront fréquemment utilisés au fil des pages suivantes.

1.5 Définition de grandeurs spécifiques

1.5.1 La dose

Le terme « dose » est issu de la radiothérapie : on administre des doses de rayonnement à l'image des doses médicamenteuses.

La dose absorbée est la quantité d'énergie absorbée par la matière par unité de masse de matériau. La dose absorbée dépend de la nature du matériau pour un flux d'énergie donné (13).

$$D_{\text{Gy}} = \frac{dE_J}{dm_{\text{kg}}} \quad (1)$$

L'énergie E est en joules (J), la masse est en kilogrammes, l'unité de dose du système international est le gray (Gy), mais le rad est une unité ancienne encore usitée dans la littérature. On note :

$$1 \text{ kGy} = 0,1 \text{ Mrad} = 1 \text{ J/g} = 6,25 \cdot 10^{18} \text{ eV/g}$$

Il ne faut toutefois pas confondre la dose absorbée et la dose d'exposition, mesurée en Roentgen (R). La dose d'exposition caractérise l'ionisation de l'air : c'est la charge totale de tous les ions de même signe dans une masse d'air de volume élémentaire :

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

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

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

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

Les radiochimistes ont choisi comme convention d'appeler « Dose » la dose absorbée par la matière.

1.5.2 Débit de dose

Le débit de dose est la dose absorbée par unité de temps. Il s'écrit :

$$\dot{D}_{Gy.s^{-1}} = \frac{dD_{Gy}}{dt_s} \quad (4)$$

Nous présentons dans le Tableau 5 ci-dessous les ordres de grandeur des débits de dose de différents rayonnements :

Type de rayonnement	Ordre de grandeur
Gamma (Co ⁶⁰)	0,1-10 kGy/h
Rayons X (Unipolis)	100 kGy/h
Electrons (Unipolis – tir en statique - à 2,2 m)	0,3 à 3,3 kGy/s
Electrons (générateur CB 150)	20 - 200 kGy/s

Tableau 5 : Ordre de grandeur des débits de dose pour diverses sources de rayonnement.

1.5.3 Valeur G

L'utilisation du symbole G pour exprimer le rendement radiochimique a été introduit par Burton (14). Cet auteur définit la valeur G pour un système irradié donné comme étant le nombre d'événements chimiques résultant de l'absorption de 100 eV par le matériau. Il se définit aussi comme le nombre d'atomes ou de molécules subissant un processus particulier pour 100 eV absorbés. Cette valeur est une caractéristique intrinsèque d'un système donné exprimant le résultat des transformations chimiques. Par exemple, G(X), G(S) et G(R[•]) désignent respectivement le nombre de ponts de réticulation, de scissions et de radicaux produits pour 100 eV absorbés. Ces valeurs permettent de retrouver l'énergie nécessaire pour provoquer une réticulation ou une scission :

$$E_R = \frac{100}{2G(X)} \quad ; \quad E_S = \frac{100}{G(S)} \quad \text{et} \quad E_{R^{\bullet}} = \frac{100}{G(R^{\bullet})} \quad (5)$$

Connaissant la valeur $G(\dot{R})$, certains auteurs calculent la vitesse de formation des radicaux libres, et donc la durée nécessaire à la polymérisation ou à la réticulation de résines (15) :

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = \frac{G(R^\bullet) \times \dot{D}}{100 \times N_a} \quad (6)$$

$\dot{D}$ est le débit de dose en $\text{eV.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $G(R^\bullet)$ est le rendement radiochimique de production des radicaux libres, N_a est le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Le tableau suivant présente les valeurs de $G(R^\bullet)$ pour les différentes liaisons chimiques (Tableau 6) (16).

<i>Composé</i>	<i>G(R[•])</i>
Styrène	0,66 - 0,69
Méthacrylate de méthyle	5,5 – 11,5
Acrylate de méthyle	6,3 - 15
Acrylate d'éthyle	10,9
Acrylate de n-butyle	7
Poly(butadiène)	2 - 4
Poly(styrène)	1,5 - 3

Tableau 6 : Rendement radiochimique de production de radicaux libres pour différents monomères ou polymères

Après avoir détaillé les mécanismes d'interactions rayonnement / matière et défini quelques grandeurs spécifiques à ce domaine, nous allons présenter les différentes sources de rayonnement utilisées.

1.6 Les accélérateurs d'électrons

De nombreux isotopes radioactifs peuvent produire des électrons accélérés sous forme d'émission β . Toutefois, de telles sources sont peu utilisées et laissent la place aux faisceaux d'électrons produits par des accélérateurs (17). Les accélérateurs sont principalement caractérisés par l'énergie cinétique des électrons, qui conditionne directement l'épaisseur de matériau qui peut être traitée, et qui détermine par conséquent les utilisations envisageables pour un générateur donné. Nous avons utilisé pour cette étude deux accélérateurs de vocation très différente :

- Le générateur Electro Curtain CB 150 (175 keV)

C'est un générateur à cathode linéaire (encore appelé accélérateur à rideau d'électrons). Il est particulièrement adapté au domaine des applications couches minces.

• Le générateur CIRCE II (10 MeV)

Il s'agit d'un accélérateur à faisceau pulsé qui permet le traitement de matériau épais.

Ces accélérateurs sont respectivement de manière plus détaillée dans les paragraphes suivants.

1.6.1 Accélérateurs à rideau d'électrons

Dans ce type d'accélérateur (17), le filament est au centre d'un cylindre sous vide. Les électrons émis par la cathode sont accélérés en une seule étape pour traverser une fenêtre métallique et produire un rideau continu d'électrons. Les échantillons sont transportés sous ce rideau grâce à un convoyeur. Ces accélérateurs présentent des tensions d'accélération des électrons entre 150 et 300 kV (énergies de 150 à 300 keV). Au laboratoire, nous disposons du modèle Electro Curtain CB150 d'Energy Sciences dont le schéma de principe est présenté sur la Figure 3 ci-dessous.

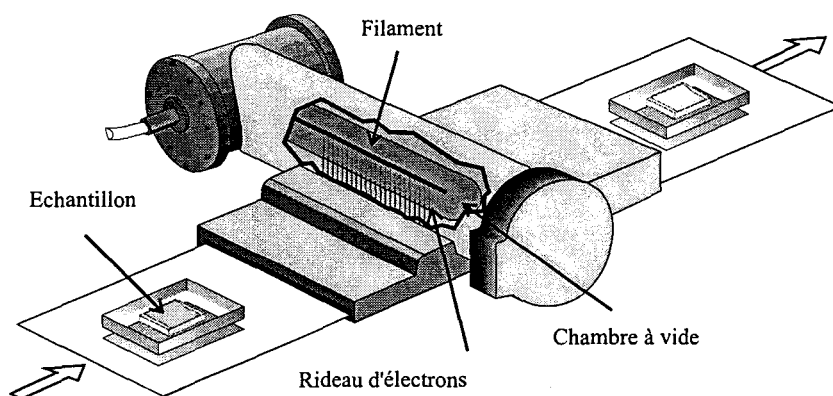


Figure 3 : Schéma de principe de l'accélérateur Electro Curtain CB 150.

Ce générateur permet de soumettre les électrons à une tension accélératrice de 175 kV. C'est cette tension qui va conditionner directement la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau irradié. Nous avons représenté sur la Figure 4 le profil de dépôt de l'énergie dans la matière pour des générateurs à cathode linéaire opérant à des voltages variant de 150 à 300 kV.

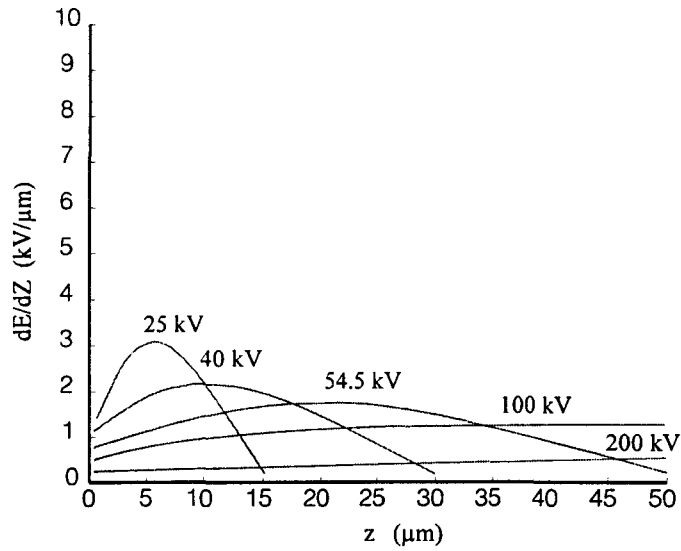


Figure 4 : Energies dissipées dE/dz , pour un matériau de densité 1, en fonction de la profondeur z .

Ces accélérateurs sont utilisés idéalement pour le traitement de films minces, comme les encres, vernis ou adhésifs, et nous pouvons au laboratoire traiter de manière uniforme des films de 100 microns.

Dans ce cas, la dose reçue par le matériau est proportionnelle à l'intensité appliquée pour l'extraction des électrons, et inversement proportionnelle à la vitesse de déplacement du convoyeur ; elle se calcule à partir de l'équation suivante :

$$D(kGy) = K \times \frac{I(mA)}{V(m.s^{-1})} \quad (7)$$

K est une constante caractéristique de l'accélérateur, elle s'exprime en $kGy.s.m^{-1}.mA^{-1}$. Elle est définie lors de l'étalonnage de l'appareil.

Le débit de dose se calcule en estimant la durée d'irradiation à partir de la vitesse du convoyeur, de la géométrie de la chambre.

Nous pouvons montrer que le débit de dose est proportionnel à l'intensité du rayonnement :

$$\dot{D}(kGy.s^{-1}) = \frac{D(kGy)}{t(s)} = \frac{D.V(m.s^{-1})}{l(m)} = K \frac{I(mA)}{l(m)} \quad (8)$$

t est la durée d'irradiation ; l est la longueur de la zone d'irradiation ; I est l'intensité du rayonnement.

Ces accélérateurs présentent une chambre d'irradiation suffisamment auto protégée (feuilles de plomb) pour ne nécessiter aucune mesure de protection particulière, tant pour l'environnement immédiat que pour l'utilisateur.

1.6.2 Accélérateurs à faisceau d'électrons pulsé

Dans ce modèle d'accélérateur, les électrons sont produits par la cathode et accélérés jusqu'à l'anode. Cela produit un faisceau d'électrons qui est ensuite guidé de manière pulsée dans la direction du substrat par un champ électromagnétique hyperfréquence. Nous présentons sur la Figure 5 suivante un schéma de principe de l'accélérateur CIRCE II (10 MeV – 20 kW) installé à Unipolis. Nous pouvons ajouter que des énergies supérieures à 10 MeV ne sont pas utilisées car elles pourraient entraîner une activation nucléaire des éléments de haut numéro atomique (production de neutrons, radioactivité rémanente).

Les électrons sont extraits de la cathode (filament de tungstène chauffé à 2000K) et sont ensuite accélérés. Le guide accélérateur comporte 72 cavités (longueur 2 m). Un champ alternatif est créé par une onde électromagnétique (3GHz) générée par un oscillateur hyper fréquence et amplifié par le Klystron fonctionnant en impulsions de 12,5 μ s. Ces impulsions sont créées par un commutateur ionique (ionisation d'un gaz deutérium), le Thyatron.

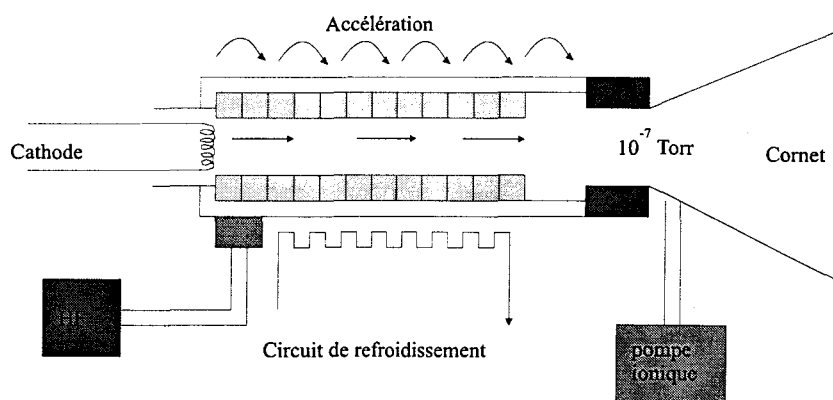
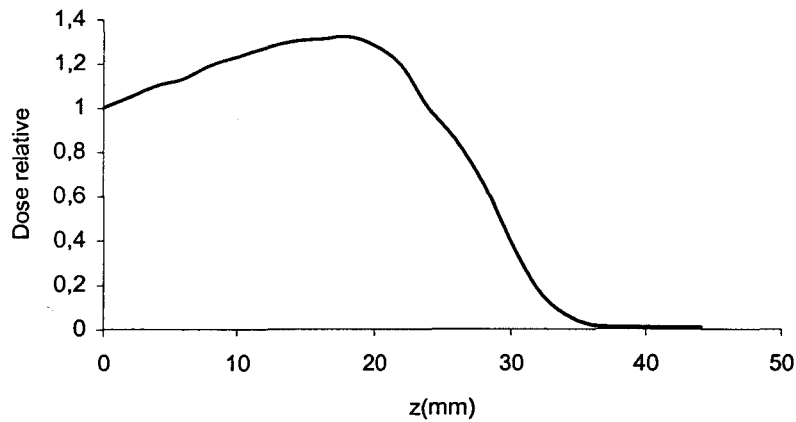


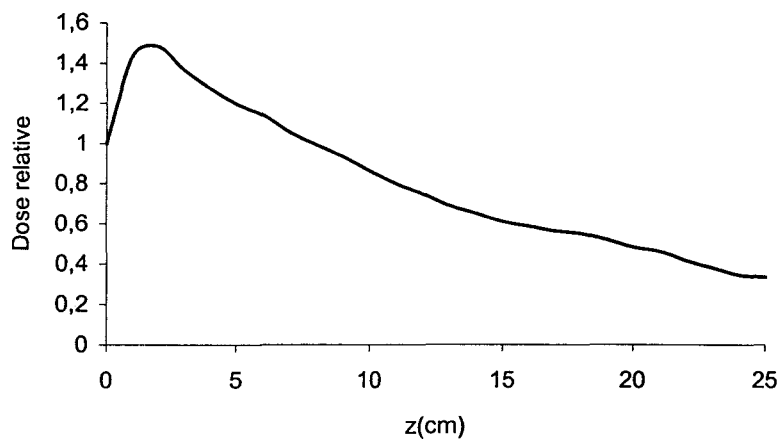
Figure 5 : Schéma de fonctionnement du générateur CIRCE II.

Le vide dans le guide accélérateur, produit par 4 pompes ioniques est de 10^{-7} Torr. Le faisceau a une intensité de 300 mA. La durée de l'impulsion est de 12,5 μ s, la fréquence de répétition est ajustable de 50 à 500 Hz, soit un temps entre 2 impulsions de 2 à 20 ms. Le faisceau d'électrons est également balayé au niveau de la fenêtre de sortie sur une largeur comprise entre 30 et 80 cm (16 kHz). Une cible de conversion en tungstène ($e = 1,9$ mm) des électrons accélérés en rayons X peut être placée devant le cornet afin d'obtenir une profondeur de pénétration du rayonnement plus importante (Conversion des électrons en RX par effet « Bremsstrahlung »). L'interaction RX / matière se fait alors principalement par effet Compton. Les profils de dépôt d'énergie lors de l'irradiation par électrons ou des rayons X

sont présentés respectivement sur le Graphe 1 et le Graphe 2 pour un composite carbone / résine (densité 1,5).



Graphe 1 : Tracé de la dose relative absorbée, pour un matériau de densité 1,5 (composite carbone / résine), en fonction de la profondeur z. Irradiation par des électrons, générateur CIRCE II (10 MeV).



Graphe 2 : Tracé de la dose relative absorbée, pour un matériau de densité 1,5 (composite carbone / résine), en fonction de la profondeur z. Irradiation par des RX, générateur CIRCE II (10 MeV).

La pénétration permise par cet accélérateur est donc tout à fait adaptée à la polymérisation de pièces composites complexes. Les parties les plus épaisses sont traitées par des rayons X alors que les électrons suffisent pour la polymérisation des parties les plus minces. La pièce à polymériser est déplacée devant le canon afin d'être totalement irradiée. Nous présentons sur la Figure 6 suivante la cinématique de déplacement d'une structure type devant le canon à électrons.

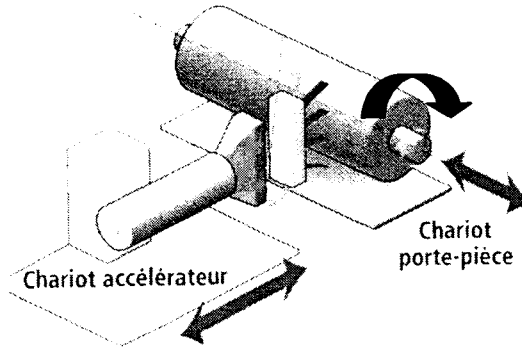


Figure 6 : Cinématique de déplacement des pièces à irradier à Unipolis.

La dose reçue par le matériau se calcule à partir de l'équation suivante :

$$D(kGy) = k \frac{P(W)}{E(MeV) \times Lb(m) \times v(m.s^{-1}) \times d^2(m^2)} \quad (9)$$

$$\text{Avec : } P(W) = I(mA) \times t(s) \times E(MeV) \times F(Hz) \quad (10)$$

E et I sont respectivement l'énergie et l'intensité du faisceau, P est la puissance de l'accélérateur, Lb et F sont la largeur de balayage et la fréquence du faisceau, t est la durée de l'impulsion d'irradiation, d est la distance entre la pièce irradiée et le canon à électrons, v est la vitesse de défilement de la pièce irradiée devant le canon.

Le débit de dose est donné par le rapport :

$$\dot{D}(kGy) = \frac{D(kGy)}{t(s)} \quad (11)$$

t est la durée totale de l'irradiation. Ce débit de dose est le débit de dose moyen délivré par l'accélérateur.

Compte tenu du pouvoir de pénétration important des particules accélérées, ce générateur est installé dans une enceinte bétonnée qui protège l'environnement des rayonnements primaires et secondaires qui peuvent être émis. Dans ces conditions, l'installation ne nécessite aucun balisage particulier.

Finalement, nous avons détaillé au fil des pages précédentes les principes de fonctionnement des accélérateurs d'électrons et défini les modes de calcul des paramètres importants que sont la dose et le débit de dose. La grande différence entre ces accélérateurs, outre la tension accélératrice des électrons (et donc l'épaisseur des matériaux que l'on peut envisager d'élaborer), est la nature pulsée ou non du faisceau d'électrons. Ce point particulier ne devra pas être oublié lors de l'étude détaillée de la cinétique de polymérisation de notre formulation.

Pour la suite de cette étude, il est indispensable de se donner les moyens de comparer précisément les valeurs des doses d'irradiation délivrées par les accélérateurs et de s'affranchir de toute erreur éventuelle d'estimation de l'un des paramètres machines (fréquence, intensité, durée d'irradiation...). C'est avec cet objectif que nous avons développé des méthodes dosimétriques au laboratoire.

1.7 La dosimétrie

La dosimétrie est importante dès que l'on s'intéresse au traitement par rayonnement ionisant. Elle s'avère incontournable pour l'étalonnage des installations de bombardement électronique lors de leur mise en service ou après les opérations de maintenance. La dosimétrie est également utilisée de manière routinière pour contrôler les processus d'irradiation et assurer un suivi expérimental rigoureux. Les dosimètres sont généralement classés en deux catégories (18) : les dosimètres primaires et les dosimètres secondaires. Les premiers permettent l'obtention directe des valeurs de dose, il s'agit principalement de systèmes calorimétriques. Les dosimètres secondaires sont des systèmes chimiques qui évoluent sous l'action de l'irradiation. Cette évolution peut être quantifiée de différentes manières, les techniques les plus courantes étant la mesure de la variation d'absorbance dans le domaine UV visible et de la quantité de radicaux libres formés. Ces deux grandes catégories de dosimètres sont décrites ci-après.

1.7.1 Dosimètres primaires

Il s'agit principalement de calorimètres qui servent à l'étalonnage d'appareils lors de leur mise en service, ainsi qu'à l'étalonnage de dosimètres secondaires d'utilisation courante. Leur principe est basé sur la proportionnalité entre l'élévation de température du matériau et la dose reçue par celui-ci.

Les systèmes les plus souvent employés sont la boîte de Pétri remplie d'eau, les disques de graphite (19), les disques de métal et les cylindres de polystyrène.

Ces dosimètres servent de référence pour des faisceaux de 5 à 40 MeV. Chaque système est plus particulièrement adapté à la mesure de la dose dans une gamme d'énergie donnée (20).

	<i>Eau</i>	<i>Graphite</i>	<i>Polystyrène</i>
<i>Gamme d'utilisation</i>	1 à 50 Gy	0,1 à 20 Gy	0,001 à 20 Gy

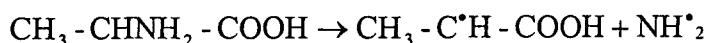
Tableau 7 : Gamme d'utilisation de certains systèmes calorimétriques.

1.7.2 Dosimètres secondaires

Contrairement au cas précédent, ces dosimètres nécessitent un étalonnage préalable à la mesure de la dose. Deux exemples principaux sont présentés ci-après.

1.7.2.1 Dosimétrie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Des composés sensibles aux rayonnements tels que l' α -alanine (21) sont déposés en films sur des supports inertes au rayonnement, tels que la paraffine ou la cellulose. Une fois le mélange irradié, le signal RPE est enregistré. La réaction qui est suivie par RPE est la suivante :



Ce système est utilisable sur une large gamme de dose (1 à 10^6 Gy). Il est précis et présente une bonne indépendance vis à vis de la température, des conditions de stockage et d'irradiation. Les développements récents concernent la miniaturisation du dosimètre et l'obtention d'une bonne précision de mesure dans les gammes de 1 à 10 et de 10^5 à 10^6 Gy. D'autres méthodes que la RPE sont parfois utilisées pour la mesure de la concentration en radicaux (étude spectrophotométrique du Fe(III) oxydé en solution aqueuse d'alanine ; mesure du potentiel électro chimique). La dosimétrie par RPE est peu employée actuellement comme dosimétrie de routine, car elle nécessite d'avoir à disposition un spectromètre. Cependant, le développement de nouveaux appareils, plus compacts et moins chers, allié à l'amélioration de la qualité des films (stabilité thermique, stockage), pourrait rendre cette technique plus attractive.

1.7.2.2 Spectrophotométrie

a) Echantillons liquides

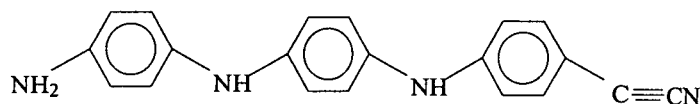
Un tube en matière plastique fluorée, à faible indice de réfraction, est rempli d'un liquide organique d'indice de réfraction élevé (activateurs de marqueurs radio chromiques : alcools, nitriles). Une quantité connue de marqueur est dissoute dans le solvant, le tout devenant sensible au rayonnement ; le tube irradié est analysé par spectrophotométrie. Ce type de détecteur, adapté à de faibles doses de rayonnement (10 à 2000 Gy) est plutôt employé dans l'industrie agro alimentaire. Quelques exemples de ces dosimètres sont précisés dans le Tableau 8 (18).

<i>Soluté</i>	<i>Solvant</i>	<i>Méthode d'analyse</i>	<i>Gamme de dose mesurée (Gy)</i>
Sulfate ferreux	H ₂ SO ₄ en solution	UV	20-200
Bichromate de potassium	Acide perchlorique en solution + Ag ⁺	UV, Visible	5 10 ³ - 4 10 ⁴
Chlorobenzène	Ethanol aqueux	Titration Conductivité	10-10 ⁶
Colorants radiochromiques	Divers	Visible	10-10 ⁴

Tableau 8 : Quelques systèmes dosimétriques liquides.

b) Films dosimétriques

Cette technique dosimétrique est la plus largement utilisée grâce à son incomparable facilité d'emploi. Deux sortes de films sont commercialisés : les premiers réagissent directement à l'irradiation, alors que des marqueurs sensibles ont été introduits dans les seconds. Les colorants les plus souvent utilisés pour ces systèmes sont des dérivés du cyanure de pararosanine présenté ci-après (22). Dans le cas des films FWT-60, il s'agit notamment du leucocyanure de l'hexahydroxyéthyl pararosanine (23).



Cyanure de pararosanine

L'énergie déposée sur ces films entraîne des modifications chimiques qui provoquent l'apparition de centres colorés. Le nombre de centres colorés, déterminé par spectrophotométrie est directement relié à la dose reçue.

Ces dosimètres permettent de définir des distributions de dose dans l'espace. Les films peuvent également être empilés afin de déterminer le profil de pénétration du rayonnement dans la matière.

Nous rencontrons le plus couramment les systèmes présentés dans le Tableau 9.

Polymère	Colorant	Gamme d'utilisation (Gy)
Polyamide (FWT 60)	avec	$10^2 - 10^5$
Polyvinylbutyral	avec	$10^2 - 10^5$
Diacétate de cellulose (24)	avec	$10 - 2 \cdot 10^5$
Cellophane (rouge, bleu ou vert)	avec	$10^3 - 6 \cdot 10^4$
Triacétate de cellulose	sans	$10^4 - 10^6$
PMMA	sans	$10^3 - 10^5$

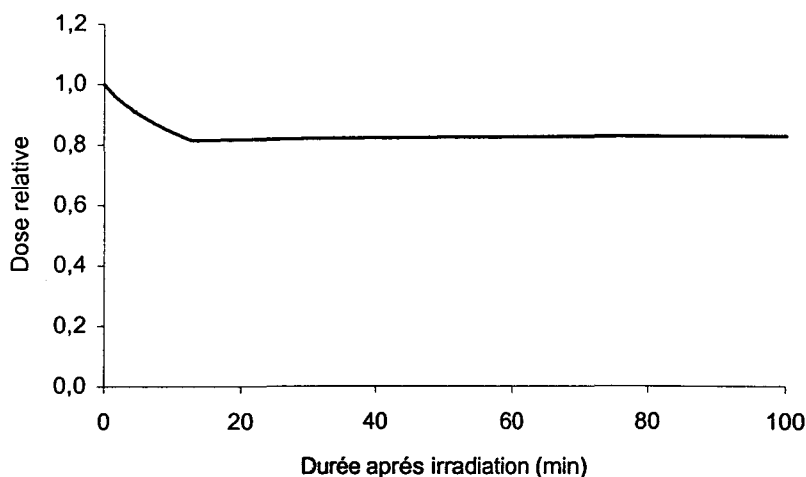
Tableau 9 : Quelques exemples de films dosimétriques et leur gamme d'utilisation.

Le premier type de films utilisé pour notre étude est à base de triacétate de cellulose (CTA Nissin High Voltage (25, 26)). Ces films permettent de mesurer des doses variant de 1 à 200 kGy. Leur réponse spectrophotométrique est une fonction linéaire de la dose qui est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$D(\text{kGy}) = \frac{\Delta DO_{279,5nm}}{K} \times \frac{0,125}{e} \times f \quad (12)$$

D est la dose absorbée (kGy), K est un coefficient de correction lié au système dosimétrique ($K = 0,0063 \text{ kGy}^{-1}$), e est l'épaisseur du film analysé (mm), voisine de 125 μm et f est un coefficient de correction de la dose qui dépend de l'intervalle de temps écoulé entre l'irradiation du film et la mesure de la dose.

Les mesures ne doivent pas être effectuées dans les 20 minutes suivant l'irradiation. En effet, cette période correspond à une décroissance rapide de l'absorbance dans le domaine UV-B (Graphe 3).



Graph 3: Evolution dans le temps de la DO mesurée à 279,5 nm pour un film irradié.

Nous avons également utilisé des films FWT 60 (27, 28) car ceux-ci présentent l'avantage d'être plus minces. Cependant, ils sont photosensibles en lumière UV – visible et requièrent donc des précautions d'emploi contraignantes. On préfère en général des films dosimétriques qui ne sont pas sensibles au débit de dose du rayonnement ni à l'humidité lors de l'irradiation. De même, la température doit avoir peu d'influence sur les mesures. Bien que ces caractéristiques ne soient pas toujours satisfaites, certains systèmes répondent aux applications courantes de manière acceptable (29). L'ensemble des systèmes dosimétriques peut être représenté sur le schéma général suivant (Figure 7), en fonction de leur utilisation et de leur précision.

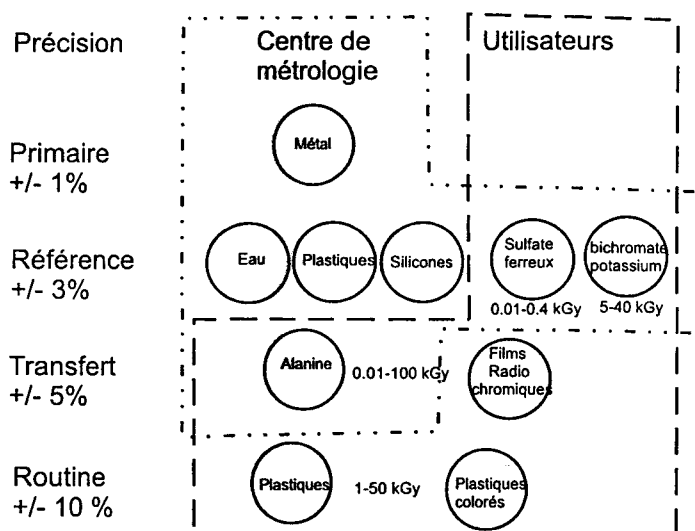


Figure 7 : Différents systèmes dosimétriques (30)

Après avoir présenté dans cette première partie les spécificités du rayonnement ionisant, nous précisons dans la suite de ce chapitre divers aspects primordiaux de la polymérisation réticulante de matrices organiques.

2 POLYMERISATION DE MATRICES ORGANIQUES

Dans un premier temps, une synthèse rapide nous permettra de cerner les polymérisations thermiques de matrices hautes performances pour composites. Ensuite, nous discuterons des polymérisations amorcées par un rayonnement. Finalement, un bilan des phénomènes thermiques primordiaux qui ont un effet très important et doivent être analysés de manière approfondie lors des polymérisations sous rayonnement sera effectué.

2.1 Matrices organiques pour matériaux composites hautes performances

2.1.1 Mise en œuvre

Aérospatiale est le premier constructeur européen de réservoirs en matériau composite bobiné et a fondé son expérience sur la production de ce type de structures par voie thermique. La mise en œuvre des matériaux composites est réalisée par enroulement filamentaire. Une pré-imprégnation du renfort par la résine permet de maîtriser la quantité de résine déposée sur la fibre (Figure 8). Dans le cas des oligomères visqueux, la résine est maintenue à une température suffisante pour qu'elle présente la fluidité nécessaire à son dépôt sur le renfort, sans risque d'évolution par prépolymérisation au cours de l'enduction. La fibre pré-imprégnée est ensuite enroulée sous tension constante sur un mandrin démontable. La distribution spatiale est calculée en fonction des sollicitations que la pièce va subir. La part de renfort atteint 60 à 70 % du volume total du composite. L'adhésion entre la fibre et la matrice polymère peut éventuellement être améliorée par la présence d'ensimage spécifique au type de résine utilisée (31).

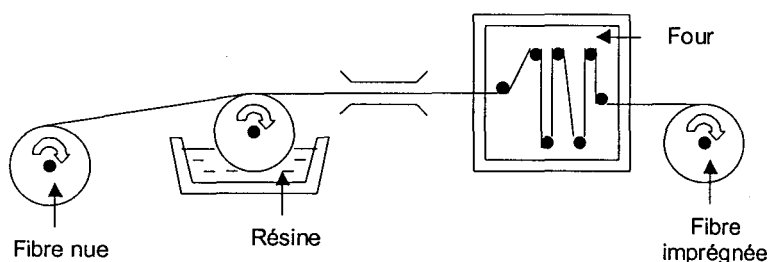


Figure 8 : Chaîne de préimprégnation.

Ce procédé est utilisé pour la fabrication de structures devant résister à des pressions internes très élevées (réservoirs de fusées, sphères de stockage de gaz comprimés, corps de missiles) et permet de réaliser des pièces de grandes dimensions (32, 33).

Les matrices organiques spécifiques pour de telles applications doivent présenter des propriétés physico-chimiques excellentes. La thermostabilité et les propriétés mécaniques sont les principaux critères de choix des formulations réactives. Différentes sources d'énergie sont susceptibles d'induire la polymérisation de ces résines. Le procédé le plus classique est la voie thermique, mais une attention soutenue s'est portée ces vingt dernières années sur les réactions amorcées par les rayonnements ionisants, en particulier grâce aux avancées technologiques dans le domaine des sources artificielles.

Les connaissances acquises en polymérisation de matrices hautes performances par voie thermique – en particulier les systèmes époxy – présentent un intérêt tout à fait certain pour nos travaux, ce qui nous a conduit à développer le paragraphe suivant.

2.1.2 Matrices hautes performances et polymérisation thermique

Dans cette partie, une revue rapide des principales formulations utilisées en polymérisation thermique, ainsi que l'approche de quelques notions fondamentales concernant l'élaboration des matrices fortement réticulées sont présentées. Les systèmes époxydes seront principalement décrits car ils constituent les matrices les plus courantes.

2.1.2.1 Définition d'une matrice thermostable

Pour les matériaux organiques, une des caractéristiques les plus difficiles à obtenir est la tenue en température. Celle-ci peut s'exprimer à l'aide de divers critères (34) :

- les propriétés mécaniques,
- la température de transition vitreuse,
- la température de dégradation des propriétés mécaniques,
- la durabilité des propriétés à une température donnée.

Ces matériaux doivent leur haute tenue en température à la combinaison d'une architecture en réseau et à la température de transition vitreuse élevée des segments constitutifs.

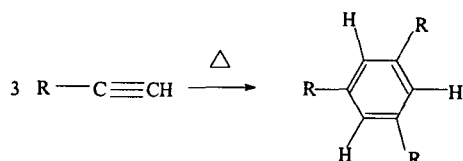
Les formulations comprennent des oligomères fonctionnels, des monomères (ou diluants réactifs), des agents de polymérisation (catalyseur, amorceur).

Les systèmes courants pour ces applications sont les suivants :

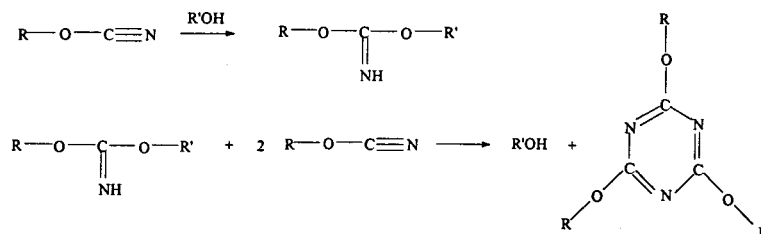
- les époxydes : les systèmes époxy / amine constituent le système le plus utilisé industriellement. Ces matériaux présentent une bonne compatibilité avec les fibres de renfort. L'ensimage est en effet souvent une résine époxyde. Leur résistance mécanique est très

satisfaisante. Cette catégorie est étudiée de manière plus approfondie dans les paragraphes suivants.

• les acétyléniques : ces composés permettent d'obtenir des températures de transition vitreuse entre 150 et 200 °C. Ils sont peu sensibles au vieillissement et résistent bien à l'hydrolyse. La polymérisation peut faire intervenir une cyclotrimérisation provoquée par simple activation thermique (35).



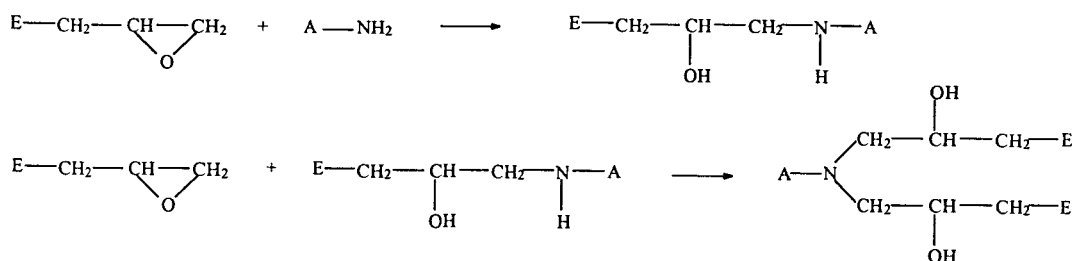
• les cyanates : ils peuvent conduire par une réaction analogue à celle des acétyléniques à des cyclotrimères, nœuds potentiels de réticulation. Cependant, ce processus n'est pas spontané et nécessite la présence d'un catalyseur de type hydroxyle, ce qui justifie leur utilisation en mélange avec d'autres résines réticulables, notamment les époxydes pour lesquelles ils peuvent jouer un rôle de durcisseur efficace (36).



2.1.2.2 Polymérisation thermique des systèmes époxydes

a) Elaboration des époxydes

Les résines époxydes sont généralement synthétisées à partir de la réaction de phénols ou d'amines aromatiques avec l'épichlorhydrine, suivie d'une déshydrohalogénéation ou par époxydation des oléfines par des peracides. Le durcissement de la résine met en jeu le plus souvent une réaction avec les amines. La réaction d'une amine sur un dérivé oxirane peut être schématisée de la manière suivante (37) :



b) Approche macroscopique de la polymérisation

La polymérisation d'un système époxyde thermodurcissable peut être exprimé en terme de diagramme TTT (Temps – Température - Transformation), ce qui a particulièrement été étudié par Gillham.

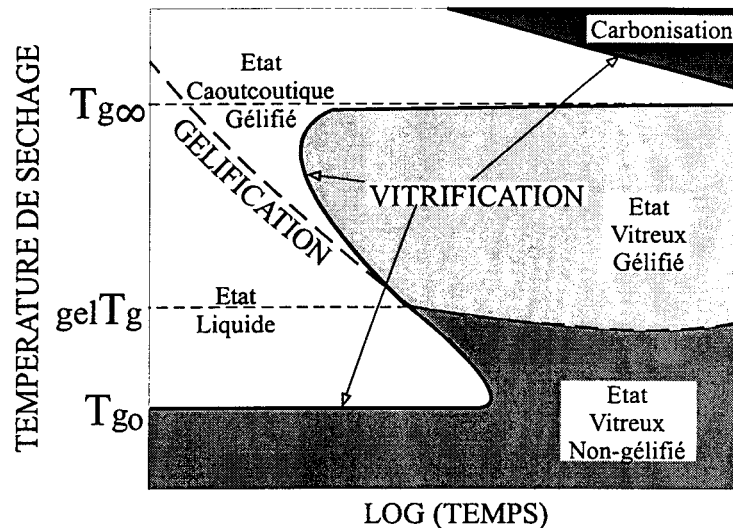
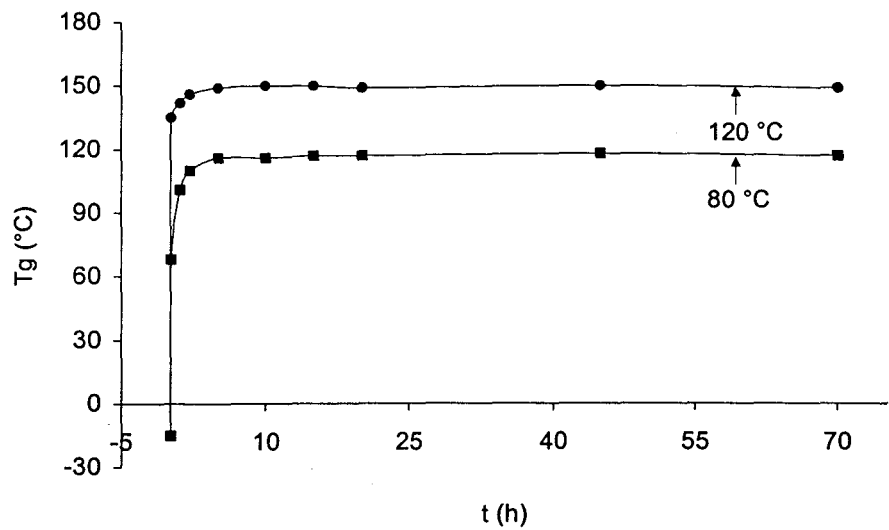


Figure 9 : Diagramme général de durcissement TTT (Temps – Température - Transition).

Le tracé des temps de gélification et de vitrification pendant un durcissement isotherme en fonction de la température permet de distinguer quatre états de la matière : liquide, caoutchouc gélifié, vitreux gélifié et vitreux non gélifié (38). L'établissement de diagrammes TTT permet d'optimiser les cycles de polymérisation thermique (39).

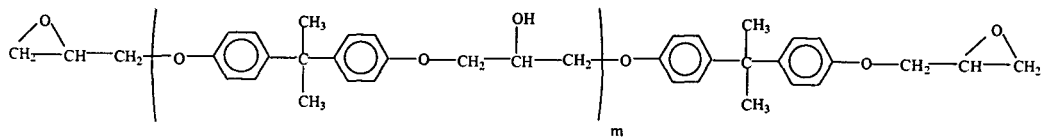
Lorsque la température de polymérisation est nettement en dessous de T_g , la réaction n'atteint pas 100 % de son avancement. Lors de la polymérisation, la viscosité du système augmente à cause de l'élévation de masse du polymère et la réaction devient contrôlée par la diffusion (40). Elle peut être stoppée lorsque le matériau est totalement vitrifié. Horie a corréle le degré maximum de polymérisation avec la température de transition vitreuse du système réactionnel. Il a conclu que la réaction s'arrête lorsque la T_g du système est supérieure à la température de polymérisation (41). L'écart entre la température de polymérisation et la T_g atteinte par le système en fin de polymérisation est variable suivant les systèmes. Il n'excède pas 50°C de manière générale. Ce phénomène est illustré sur le graphe suivant, pour un système particulier polymérisé à température variable étudié récemment par Kim (Graphe 4).



Graphe 4 : Variation de la température de transition vitreuse (AED) avec la durée de polymérisation pour différentes températures de polymérisation.

Système : diglycidylether du bisphénol A, diaminodiphénylméthane (42).

Parmi les diverses formulations existantes, la résine difonctionnelle dérivée du diglycidylether du bisphénol A (DGEBA), très souvent utilisée, présente des valeurs de transition vitreuse élevées. Nous présentons dans le Tableau 10 les valeurs des températures de transition vitreuses pour différents types de polymères dérivés du DGEBA qui est présenté ci-dessous :



Résine	Composition (%)		Mc (g/mol)	Tg (max tan δ) (°C)	Tg (AED) (°C)
	m=0	m=1			
A	96%	4%	308	221	207
B	86%	14%	326	211	197
C	29%	71%	430	175	165

Tableau 10 : Températures de transitions vitreuses de divers réseaux à base de DGEBA (43).

Le durcisseur utilisé pour ces polymérisations est le diaminodiphénylméthane.

2.1.2.3 Hétérogénéités microscopiques du réseau

L'étude de la polymérisation de certains systèmes met en évidence des différences de morphologie dans les polymères et la formation de microgels lors de la polymérisation. Un modèle de formation des réseaux est proposé par Manson et Sperling dans le cas du système à base d'un prépolymère dérivé du bisphénol A et de diaminodiphénylméthane (44) (Figure 10).

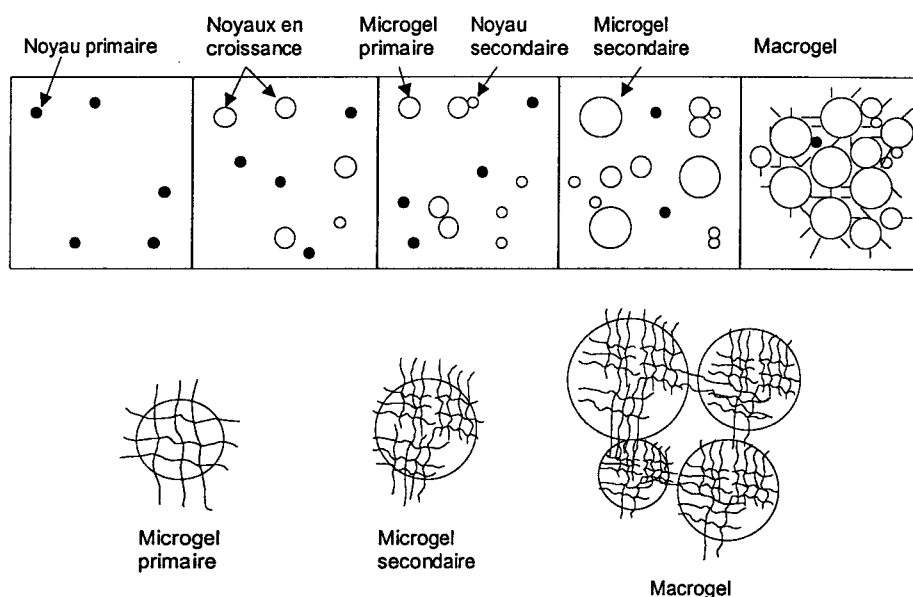


Figure 10 : Modèle de formation d'un réseau par croissance de microgels.

Les propriétés viscoélastiques, et les relations entre structures et propriétés thermomécaniques pour ce type de composés ont été étudiées par Pascault (45, 46, 47). Cet aspect sera examiné de manière plus détaillée dans la suite de ce manuscrit, notamment en ce qui concerne les relations entre température de transition vitreuse et avancement chimique de la réaction.

Malgré les éventuelles hétérogénéités microstructurales présentes dans ce type de composés, les résines époxydes sont des matrices de bonne qualité. Cependant, le coût énergétique des polymérisations thermiques a conduit les industriels à s'intéresser aux nouveaux modes de polymérisation qui présentent de nombreux avantages sur la polymérisation thermique, avantages parmi lesquels nous retenons les points suivants (48) :

- Lors de la mise en œuvre des composites, des mandrins et supports avec des coefficients d'expansion thermique différents doivent être utilisés. Ensuite, le moule s'expande et se contracte pendant les cycles de polymérisation thermique, ceci souvent à des vitesses différentes du composite. Ces variations peuvent altérer les dimensions des pièces et

conduire à des contraintes internes excessives au sein du matériau, et consécutivement une chute des propriétés mécaniques (49). La polymérisation sous rayonnement entraîne un échauffement beaucoup plus limité de la pièce composite et du mandrin.

- Les résines utilisables pour la polymérisation sous rayonnement ont une durée de vie plus longue et ne nécessitent pas de stockage à basse température.
- La polymérisation sous rayonnement n'entraîne généralement pas de dégagement de produits de dégradation thermique.
- L'utilisation des rayonnements ionisants permet également un meilleur contrôle des dépôts d'énergie dans la matière.

Nous présentons dans la suite de ce chapitre les formulations utilisées en polymérisation sous rayonnement.

2.1.3 Matrices organiques réticulables sous rayonnement

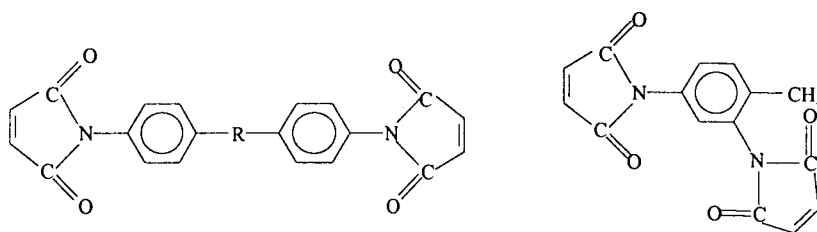
Les matrices réactives sous rayonnement sont classées en deux grandes catégories suivant leur mode de polymérisation : radicalaire ou ionique.

2.1.3.1 Polymérisation radicalaire

a) Introduction

Nous avons vu précédemment que les liaisons $C\equiv C$ et $O-C\equiv N$ conduisaient sous l'action de la température à la formation de cyclotrimères, nœuds potentiels de réticulation. Par contre, il a été montré que les liaisons acétyléniques ou cyanates ne s'ouvraient pas ou trop peu sous l'action d'un rayonnement ionisant (50). Cependant, les composés possédant une double liaison $C=C$ comptent parmi les plus réactifs. Les polymérisations radicalaires sous rayonnement utilisent donc de nombreuses formulations où l'on retrouve des liaisons $C=C$ (monomères vinyliques, acryliques...). Les produits commercialisés sont extrêmement variés et offrent une gamme très large de propriétés.

Dans le but d'obtenir des matrices thermostables, les monomères bismaléimides (BMI) sont souvent mis en œuvre. Ils sont caractérisés par une structure chimique rigide qui permet d'obtenir une tenue en température très élevée.



Ces monomères sont réactifs sous rayonnement de par leur groupement éthylénique . La mise au point de matériaux dont les températures de transition vitreuse atteignent 300°C est possible. Cependant, la dose d'irradiation nécessaire à leur polymérisation est relativement élevée (de l'ordre de 300 kGy). Les matériaux obtenus présentent une telle rigidité qu'ils ne répondent qu'à des applications très spécifiques. Deux résines BMI ont été sélectionnées pour des applications aux hélicoptères dans le cadre du programme de démonstration Technicopolis mené récemment par Aerospatiale. Elles ont été choisies en regard de leurs propriétés mécaniques et ont une durée de vie en pot considérable par rapport aux résines thermiques, tout en présentant une température faible pour l'imprégnation et la mise en œuvre (33). Cependant, notre étude s'intéresse particulièrement aux acrylates. Ces systèmes présentent des possibilités de formulations très diverses.

Nous détaillons quelques aspects fondamentaux de la polymérisation radicalaire des acrylates, ainsi que les formulations les plus couramment utilisées en UV et EB dans les paragraphes qui suivent.

b) Mécanisme de polymérisation radicalaire sous rayonnement ionisant.

Les principaux mécanismes réactionnels lors de l'irradiation de monomères acrylates ont été étudiés dans le détail par Menhert (51). Celui-ci a mis en œuvre des techniques de radiolyse pulsée, associées à une analyse spectroscopique des intermédiaires réactionnels.

Des intermédiaires à courte durée de vie, comme des radicaux anions ou cations ; ainsi que différents types de radicaux ont été mis en évidence. Le schéma réactionnel de l'amorçage et de la propagation de polymérisation des acrylates sous rayonnement ionisant est représenté sur la Figure 11.

Comme il est présenté sur cette figure, l'action des électrons sur la fonction acrylate conduit à la formation de radicaux. L'acte primaire d'amorçage est la capture d'un électron. Deux évolutions peuvent ensuite être envisagées :

- ouverture de la liaison $C=C$, suivie d'un arrachement d'hydrogène
- ouverture de la liaison $C=O$, suivie d'une protonation du radical. Ces différentes évolutions conduisent à la polymérisation radicalaire des acrylates. La terminaison du processus de polymérisation se fait ensuite par terminaison bimoléculaire (recombinaison, dismutation) ou monomoléculaire (occlusion).

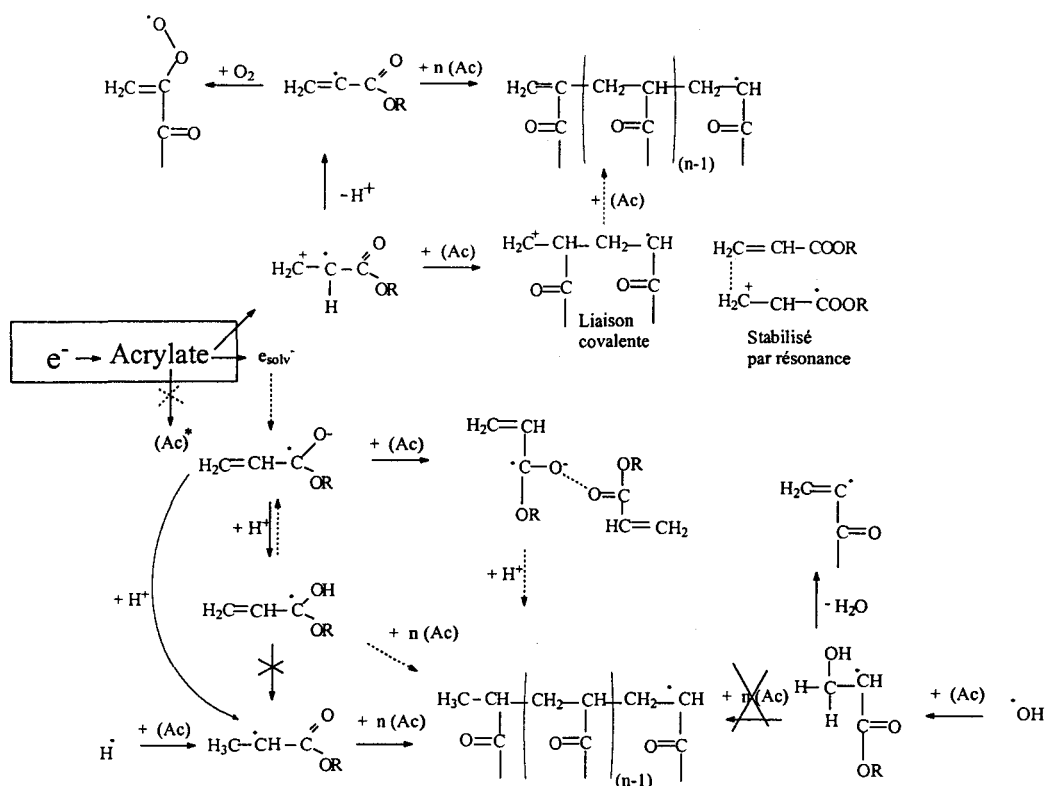


Figure 11 : Schéma des principales réactions chimiques induites lors de l'irradiation des acrylates

Les principales étapes de ce schéma réactionnel sont valables pour les formulations acrylates que nous présentons dans le paragraphe suivant.

c) Les formulations acrylates.

Les formulations classiques traitées sous rayonnement se composent :

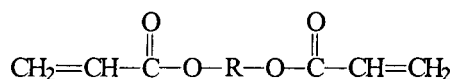
- d'oligomères insaturés (prépolymères),
- de diluants réactifs (monomères mono ou multi fonctionnels),
- d'additifs éventuels non réactifs (pigments, agents matifiants, charges, stabilisants),
- d'amorceurs éventuels.

Les fournisseurs des formulations commerciales les plus courantes sont Akros, Total Cray-Valley et UCB Radcure. Nous étudions ci-après les composants des principaux systèmes acryliques, les oligomères et les diluants réactifs.

c.1 - Les oligomères

Les oligomères sont la base du matériau et amènent la plupart des propriétés finales souhaitées. Les oligomères acryliques sont le plus souvent très visqueux et sont donc rarement introduits à plus de 80 % dans les formulations. Leur fonctionnalité, définie comme le nombre

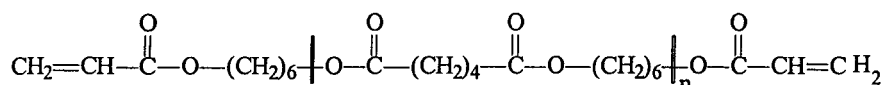
de fonctions acrylates par molécule varie entre deux et six selon les propriétés recherchées. Les diacrylates ont la structure suivante :



Où R peut-être un polyester, un uréthane, un époxy, un polyéther ou un acrylique. Ces quatre principales familles sont présentées ci-dessous, et un exemple type de composé de chaque classe est cité.

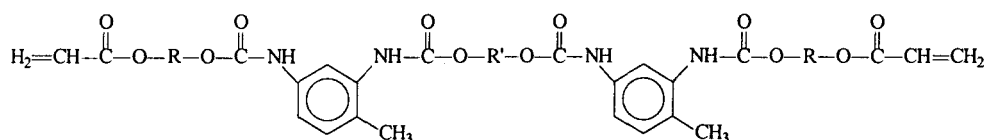
✓ LES OLIGOMERES POLYESTER-ACRYLIQUES

Les systèmes polyester-acryliques présentent des viscosités plutôt faibles et une bonne durabilité dans le temps. Ils sont principalement utilisés dans des applications de type vernis photoréticulables pour le bois ou les circuits imprimés. Un exemple de prépolymère polyester-acrylique est donné ci-dessous.



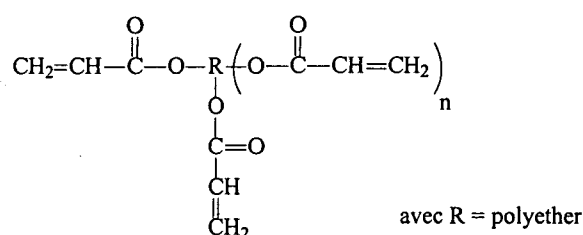
✓ LES OLIGOMERES URETHANE-ACRYLIQUES

Les revêtements fabriqués à partir des oligomères uréthane-acryliques présentent une résistance à l'abrasion et une flexibilité exceptionnelles. Les formulations contenant des oligomères uréthane-acryliques sont utilisées dans les revêtements sur métal, les encres d'impression, les encres textiles, les revêtements pour bois et les vernis. Ils présentent généralement de très fortes viscosités qui doivent être réduites par ajout de diluants multi- ou monofonctionnels. Les uréthanes modifiés acryliques sont d'un coût plus élevé et ne sont utilisés que dans des revêtements à haute performance où le surcoût se justifie (souplesse, adhérence, tenue au vieillissement). Un exemple de polyuréthane acrylique est donné ci-après.

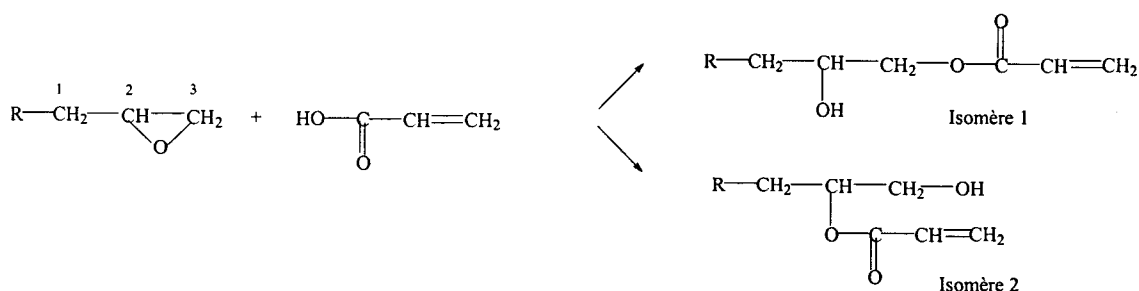


✓ LES OLIGOMERES POLYETHER-ACRYLIQUES

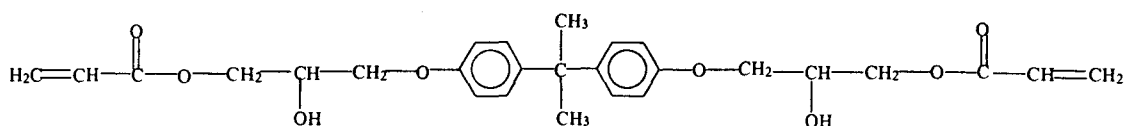
Les matériaux élaborés à partir de ce type de formulations sont résistants à l'abrasion, flexibles et durs. Ils sont donc utilisés comme revêtement pour des substrats flexibles. Ils présentent une viscosité relativement basse et nécessitent donc l'addition de quantités plus faibles de diluants réactifs.

✓ LES OLIGOMERES EPOXY-ACRYLIQUES

Les résines époxy utilisées pour la polymérisation thermique en présence d'amines permettent d'obtenir de hautes caractéristiques mécaniques. Elles ont donc tout naturellement été modifiées par addition d'un acide fonctionnel sur la fonction époxy afin de réagir sous rayonnement. Ceci est réalisé par action de l'acide acrylique ou méthacrylique sur les époxydes. Ces résines comptent parmi les plus réactives sous rayonnement. Le schéma simplifié de la réaction de synthèse est le suivant et montre la présence d'isomères de position de l'hydroxy-ester formé :



Cette synthèse nécessite une catalyse et se déroule le plus souvent dans des conditions basiques. En choisissant une structure adaptée pour le monomère les époxyacrylates peuvent conduire à des produits à haute tenue thermique. Les motifs aromatiques permettent notamment d'obtenir cet effet. Une des résines classiquement utilisées pour ces applications est le diacrylate de l'éther diglycidique du bisphénol A, présenté ci-après, dont différents isomères de position sont mis en évidence (Bis GA) (52, 53).



Ce composé est la base de nombreux matériaux pouvant atteindre des températures de transition vitreuse de l'ordre de 150°C. La présence de monomères au minimum tétra fonctionnels permet d'obtenir des températures de transition vitreuse plus élevées, allant de 180 à 200°C. Ceux-ci sont utilisés dans le cadre de la réalisation de matériaux composites destinés au domaine aéronautique (54, 55, 62). L'équipe de Saunders a étudié des formulations réticulables sous rayonnement, en particulier les acrylates thermostables pour la réalisation de structures composites (56, 57, 58). Par ailleurs, Lopata a également travaillé sur les adhésifs polymérisables sous rayonnement. Leur retrait est relativement important (4 à 13 %) pour une dose de polymérisation variant de 7 à 30 kGy (59).

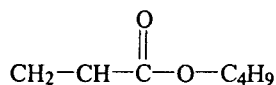
c.2 - Les diluants réactifs

Bien que l'oligomère soit le composant majoritaire d'une formulation, il est rarement utilisé seul. Souvent la viscosité trop élevée du prépolymère requiert l'ajout d'un diluant réactif.

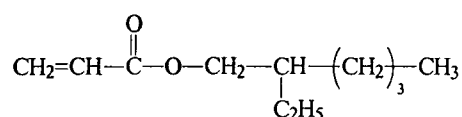
✓ DILUANTS MONOFONCTIONNELS

Le rôle d'un diluant monofonctionnel est de diminuer la viscosité des formulations au niveau souhaité pour l'application, sans pour cela augmenter la densité de réticulation. Les caractéristiques désirées sont l'efficacité en tant que diluant (bonne miscibilité avec les oligomères et les diluants multifonctionnels, avec baisse de la viscosité), la réactivité, la faible toxicité, la légère volatilité et l'absence d'odeur. Parmi les acrylates utilisés comme diluants monofonctionnels, nous citons ci-dessous les plus courants.

- L'acrylate de n-butyle, très volatil (ABu) :



- L'acrylate de 2-éthylhexyle (EHA), volatil, très utilisé pour ses propriétés plastifiantes :



Les propriétés thermomécaniques des matériaux polymérisés peuvent en outre être modulées par l'emploi de monomères à groupements cycloalkyle, oligoéthylèneglycol, phénoxyalkyle... (60).

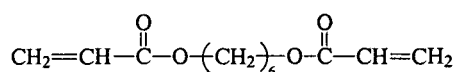
✓ DILUANTS MULTIFONCTIONNELS (RETICULANTS)

Les acrylates multifonctionnels, qui sont très peu volatils, sont utilisés pour réduire la viscosité des formulations et faciliter leur mise en œuvre tout en augmentant la densité de réticulation.

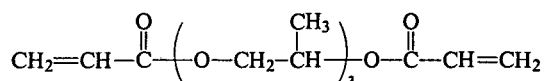
i) Monomères difonctionnels :

Les monomères acrylates difonctionnels sont très nombreux. Les plus courants sont les suivants :

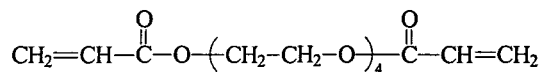
- Le diacrylate d'hexane 1,6-diol ou HDDA, très peu volatil, de viscosité faible, irritant mais peu toxique :



- Le diacrylate de tripropylène glycol (TPGDA) très peu volatil, il augmente la vitesse de durcissement des revêtements.



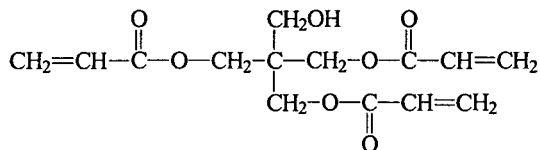
- Le diacrylate de tétraéthylène glycol (TTEGDA) dont la longueur de la chaîne carbonée apporte plus de souplesse au produit fini (irritant pour les yeux).



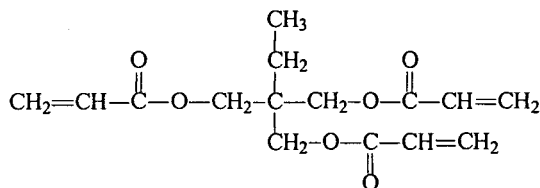
ii) **Monomères trifonctionnels :**

Les monomères trifonctionnels sont plus visqueux et plus réactifs que les difonctionnels. Nous pouvons citer les deux composés suivants :

- Le triacrylate de pentaérythritol (PETA), extrêmement irritant :



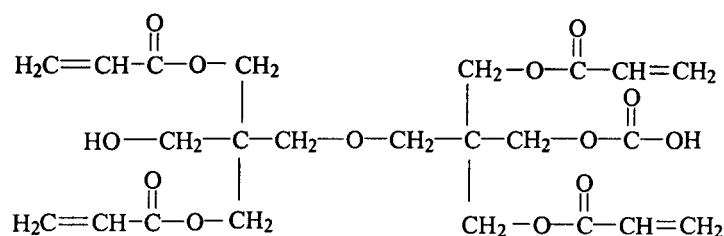
- Le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA), moins visqueux et moins irritant :



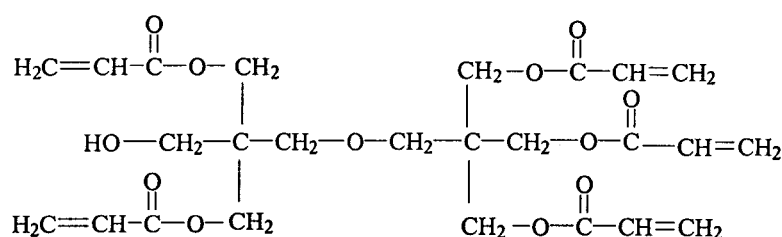
iii) Monomères à fonctionnalité supérieure :

Les autres monomères que nous pouvons citer pour leur utilisation courante sont les suivants :

- Le tétraacrylate de pentaérythritol (PETTA)



- Le pentaacrylate de dipentaérythritol monohydroxy



Ces monomères permettent d'augmenter fortement la densité de réticulation des polymères finis, ce qui a pour conséquence un accroissement significatif de la température de transition vitreuse (Tableau 11) (61).

Dose (kGy)	Température de transition vitreuse (°C)		
	Oligomère seul	Oligomère + 10 % Pentaacrylate	Oligomère + 25 % Pentaacrylate
30	80	81	81
70	100	107	123
200	125	140	160

Tableau 11 : Influence de la quantité de diluant réactif pentafunctionnel (le dipentaérythritol pentaacrylate) sur la valeur de la Tg d'un composite carbone / résine (65 / 35).
L'oligomère est une résine époxy acrylate difonctionnelle (62).

De manière générale, nous pouvons dire que quand la fonctionnalité du monomère augmente :

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

- la dureté augmente,
- la flexibilité diminue.

L'utilisation des systèmes acryliques est donc très largement répandue compte tenu du grand nombre de combinaisons offertes au formulateur. Plus récemment se sont développées les matrices polymérisables sous rayonnement par un mécanisme cationique qui présentent quelques avantages par rapport à ce que nous avons vu avec les acrylates.

2.1.3.2 Polymérisation cationique

a) Résines époxydes

La polymérisation cationique des époxydes peut être amorcée sous rayonnement moyennant l'emploi d'un amorceur approprié. Le durcissement de ces résines n'est pas inhibé par l'oxygène ou l'air et provoque un faible retrait. Leur utilisation permet donc une bonne adhésion sur les substrats. Ces systèmes sont encore peu utilisés car ils présentent une sensibilité particulière à la température et à l'humidité. La présence d'eau, alcool ou d'amine dans la formulation inhibe ou perturbe le processus de polymérisation dont le mécanisme est présenté ci-dessous (Figure 12).

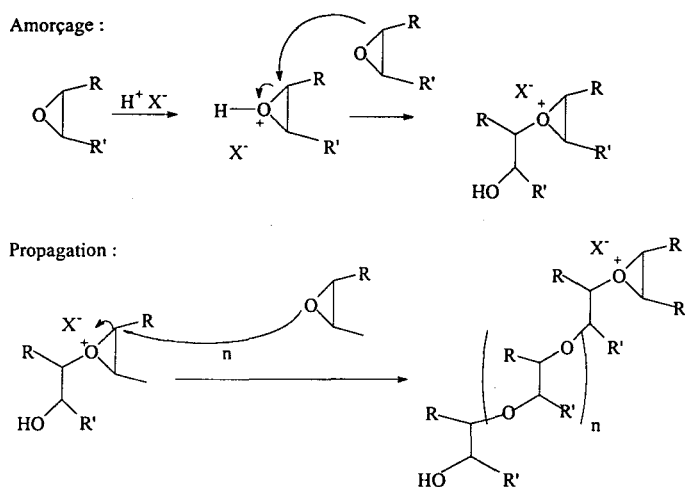


Figure 12 : Mécanisme de polymérisation cationique des époxydes (63).

Certains monomères et oligomères époxydes fonctionnalisés par des silicones conduisent pour des doses de rayonnement raisonnables (environ 75 kGy) à des matrices aux propriétés mécaniques prometteuses (64). Des développements plus récents ont entraîné la mise sur le marché de formulations époxydes polymérisables sous faisceau d'électrons et adaptées aux composites hautes performances. L'efficacité des sels d'onium utilisés comme amorceur de polymérisation est inversement proportionnelle au caractère nucléophile de l'anion (65, 66).

Les températures de transition vitreuse annoncées pour certains systèmes peuvent atteindre 390°C.

2.1.3.3 Relation structure / propriétés physiques comparées pour différentes classes de prépolymères

Afin d'effectuer une comparaison des formulations utilisables pour la fabrication de matrices thermostables pour composites, nous présentons dans le tableau suivant les propriétés de résines appartenant à différentes classes chimiques précédemment décrites (67).

<i>Résine</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>E (Gpa)</i>	<i>Tg (°C)</i>	<i>Classe</i>
Ebecryl 639	UCB Chemicals	3,5	150	Résine époxy novolaque diluée avec 30 % de TMPTA et 5 % de HEMA
Ebecryl 610	UCB Chemicals	4,32	169	Oligomère Epoxy Acrylate
IRR 214	UCB Chemicals	4	204	Acrylique
FW 3	Applied Poleramic Inc.	3,9	195	Acrylique
BMI 2	Applied Poleramic Inc.	4	211	Bismaleimide
BMI 4	Applied Poleramic Inc.	4,2	250	Bismaleimide
CAT 10	Applied Poleramic Inc.	2,5	163	Epoxy

Tableau 12 : Températures de transition vitreuse caractéristiques de différentes résines polymérisées sous rayonnement

Finalement, la polymérisation sous rayonnement EB est utilisée à un stade de démonstration, mais aussi industriellement en France pour la fabrication de composites et différentes formulations peuvent être sélectionnées. Cependant, il est nécessaire pour bien maîtriser les polymérisations amorcées par un rayonnement ionisant de s'intéresser aux mécanismes réactionnels et de faire appel aux connaissances fondamentales déjà acquises pour les systèmes photopolymérisables sous ultraviolet. En effet, malgré un mode d'amorçage différent, la photochimie et la radiochimie utilisent une chimie proche et les mécanismes de polymérisation sont, pour l'essentiel, semblables. Les pages qui suivent permettront donc d'effectuer un bilan des connaissances nécessaires pour appréhender l'étude détaillée de notre système.

2.2 Etat de l'art en polymérisation réticulante sous rayonnement

Nous allons dans ce paragraphe effectuer un bilan des connaissances acquises en polymérisation réticulante sous rayonnement.

Après avoir présenté les méthodes d'analyses utilisées le plus couramment, nous allons détailler divers aspects fondamentaux des polymérisations réticulantes, à savoir :

- Les aspects cinétiques de la polymérisation,
- Les phénomènes de gélification et de vitrification,
- La contraction volumique des systèmes réactifs,
- L'inhibition des réactions par l'oxygène,
- La conversion incomplète des fonctions réactives,
- La nature hétérogène des réseaux formés,
- L'occlusion de radicaux et la postpolymérisation.

2.2.1 Méthodes d'analyse

De nombreux travaux académiques visent à comprendre les mécanismes de polymérisation ultra rapide sous rayonnement (68). Les travaux présentés concernent principalement le domaine des matériaux en couche mince, essentiellement conçus pour des applications comme les revêtements, mais nous apporteront une compréhension fine des mécanismes réactionnels. La formation des réseaux polymères peut être étudiée par de nombreuses méthodes. Nous avons retenu les plus courantes sans nous attarder sur les méthodes de caractérisation liées aux propriétés d'usage (sec au toucher, dureté, résistance thermique, mécanique...) (69).

2.2.1.1 La mesure du taux de gel

La fraction de gel rend compte de la quantité de monomère qui a participé à l'élaboration du réseau polymère, et donc de l'avancement du processus de réticulation. Pour le mesurer, une extraction est réalisée avec un bon solvant du monomère et des oligomères. Le taux de gel évalue donc la quantité de produit tridimensionnel formé. Il ne rend pas compte des fonctions réactives pendantes dans le réseau. Dans le cas de monomères à fonctionnalité élevée, le réseau se forme dès les faibles conversions (70).

Les mesures de taux de gel ont particulièrement été mises en œuvre par Saunders pour caractériser des matrices acrylates polymérisées sous rayonnement, matrices hautement

réticulées (71, 72). Nous notons particulièrement les doses de rayonnement nécessaires pour l'obtention d'un taux de gel de 90 % pour diverses formulations polymérisées sous rayonnement gamma ou sous faisceau d'électrons (Tableau 13).

<i>Résine</i>	<i>Electrons (kGy)</i>	<i>Gamma (kGy)</i>
Oligomère Epoxy diacrylate	25	40
1,3 Butylène glycol diméthacrylate	28	8
Propylène Glycol monométhacrylate	40	6
Oligomère uréthane acrylate	2	1

Tableau 13 : Doses nécessaires à l'obtention d'un taux de gel de 90 %.

L'obtention d'un réseau tridimensionnel est accessible pour l'exposition à de faibles doses et la mesure du taux de gel n'est pas idéale pour traduire l'évolution du réseau polymère sur toute la durée de la polymérisation réticulante. La mesure du taux de réticulation d'un polymère peut également se faire par analyse mécanique basée sur la théorie de la viscoélasticité ou par des mesures du taux de gonflement. Ces essais permettent alors d'évaluer la masse entre nœuds de réticulation et apportent une information plus précise sur la structure des réseaux.

2.2.1.2 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une des techniques les plus largement utilisées pour l'étude des cinétiques de polymérisation (73). Une méthode très commode a été mise au point par Decker pour le suivi des photopolymérisations: il s'agit l'analyse infrarouge en temps réel (Real Time Infra Red spectroscopy) (74, 75, 76, 77). Cette technique séduisante, largement utilisée en photopolymérisation n'est malheureusement pas adaptable au traitement sous rayonnement ionisant en raison de la nature confinée des chambres d'irradiation de la plupart des accélérateurs. Une solution alternative permettant la reconstitution des cinétiques de polymérisation a été mise au point au laboratoire par Patacz (78). Cette méthodologie est fondée sur l'additivité observée des effets obtenus par incrémentation de doses de polymérisation faibles.

2.2.1.3 L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

Les méthodes calorimétriques ont été adaptées à l'étude des photopolymérisations réticulantes (79). La photocalorimétrie isotherme a été largement exploitée afin d'élaborer des modèles cinétiques et de déterminer les constantes de vitesse des différentes étapes de polymérisation (80, 81). L'AED est également utilisée en balayage en température afin de mesurer le taux

résiduel de fonctions réactives dans le matériau ou la température de transition vitreuse du système. Ces essais présentent l'inconvénient majeur d'entraîner une éventuelle post polymérisation lors de l'échauffement du matériau. L'élévation de température pouvant parfois être important, cette méthode d'analyse doit donc être utilisée avec une certaine réserve.

2.2.1.4 La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est couramment utilisée pour l'analyse de composés de bas poids moléculaires solubles. Il s'agit en effet d'une technique de caractérisation extrêmement puissante. Cependant, dans le cas de polymères fortement réticulés, donc insolubles, l'utilisation de la RMN du solide s'avère délicate à mettre en œuvre et nécessite des précautions importantes pour donner des résultats quantitatifs. Une étude comparative visant à mesurer le taux de liaisons C=C résiduelles par RMN et par spectroscopie infrarouge dans un composé diméthacrylate présente des écarts importants entre les valeurs obtenues par les deux méthodes (82).

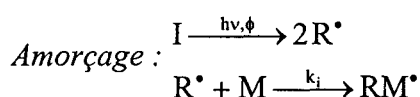
2.2.1.5 La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

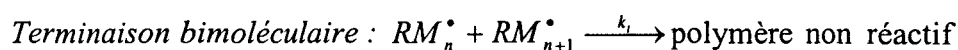
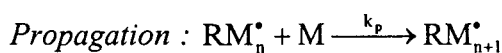
La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique est parfois utilisée pour l'étude de la cinétique des polymérisations radicalaires. Dans le cas de polymères linéaires, la recombinaison rapide des radicaux impose la réalisation des polymérisations directement dans le spectromètre. Par contre, lorsqu'il y a formation de réseaux tridimensionnels denses, des radicaux libres peuvent se trouver piégés dans le matériau, leur durée de vie augmentant avec la réduction de la mobilité pour atteindre plusieurs mois. L'analyse RPE peut donc être réalisée après la polymérisation et permet alors de suivre la disparition progressive des radicaux et les évolutions des structures chimiques (50). Cette technique est très intéressante, mais encore relativement limitée compte tenu du coût des équipements RPE.

L'emploi de ces méthodes d'analyse a permis la mise en évidence de diverses caractéristiques fondamentales des polymérisations réticulantes que nous détaillons dans les pages suivantes.

2.2.2 Aspects cinétiques

Nous rappelons tout d'abord les bases de l'analyse des réactions de photopolymérisation en chaîne (83). La description instantanée des différentes étapes et la vitesse des réactions élémentaires suit le schéma classique qui comporte de nombreuses approximations.





où I est l'amorceur ; $R^\bullet$ le radical primaire ; M le monomère et $RM_n^\bullet$ le radical en croissance. En supposant que la vitesse de réaction d'un monomère avec un radical soit indépendante de la nature de ce radical (soit $k_i = k_p$) et en utilisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire ($[P^\bullet] = \text{somme des concentrations de tous les radicaux} = \text{constante}$), on montre que, dans le cas d'une terminaison bimoléculaire :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 0 = 2\phi I_{abs} - 2k_t [P^\bullet]^2 \quad (1)$$

$[P^\bullet]$ est la concentration en radicaux libres, I_{abs} est la lumière absorbée par unité de volume, ϕ est le rendement photochimique. k_t est la constante de terminaison bimoléculaire.

$$\text{soit : } [P^\bullet]_s = \left(\frac{\phi I_{abs}}{k_t} \right)^{0.5} \quad (2)$$

L'indice s fait référence à l'état stationnaire.

Nous pouvons par ailleurs exprimer la vitesse de disparition du monomère :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [P^\bullet] \quad (3)$$

k_p est la constante de propagation.

Nous obtenons finalement :

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{\phi I_{abs}}{k_t} \right)^{0.5} \quad (4)$$

Donc, dans le cas d'une terminaison bimoléculaire, la vitesse de polymérisation instantanée est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée.

Cette relation n'est plus valable dès que le processus de terminaison est monomoléculaire ou que la concentration en radicaux n'est plus constante (84, 85). La modification des caractéristiques physiques du réseau entraîne donc une évolution des étapes élémentaires de la polymérisation et des valeurs des constantes de vitesse.

2.2.3 Gélification, vitrification du réseau et autoaccélération de la polymérisation ...

Lors de la polymérisation en masse de certains monomères, tels que le méthyl méthacrylate, nous observons, après l'augmentation de la concentration en radicaux et l'état stationnaire,

une auto-accélération de la réaction. Ce phénomène que certains auteurs appellent l'effet « Trommsdorff » (Figure 13), est lié à une diminution de la vitesse de terminaison bimoléculaire des radicaux en croissance attachés au réseau polymère à cause de la mobilité limitée au sein du réseau (effet de gel) (86, 87). En fin de réaction, la polymérisation est limitée par la vitrification du système réactionnel.

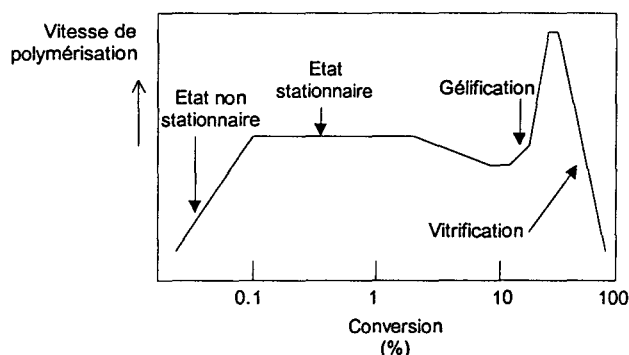


Figure 13 : Evolution de la vitesse de polymérisation en fonction de la conversion

O'Driscoll a décrit ces cinétiques de polymérisation en introduisant une dépendance de la constante de terminaison k_t en fonction de la longueur de chaîne (88, 89). Cependant, la polymérisation réticulante des acrylates est plus difficile à étudier car la gélification du système se produit presque instantanément compte tenu de la formation rapide du réseau. L'auto-accélération étant due à la diminution de la terminaison de chaîne par manque de mobilité des radicaux, il s'agit d'une cause exclusivement physique. La prise en compte de ce phénomène dans les modélisations cinétiques de polymérisation est donc complexe. Par ailleurs, on considère l'évolution d'un milieu homogène, ce qui n'est sans doute pas conforme à la structure réelle du matériau.

2.2.4 Contraction volumique des matériaux

La polymérisation réticulante des réseaux polymères s'accompagne de contraction volumique. Par exemple, le retrait volumique de l'éthylène glycol diméthacrylate atteint 18 % pour une conversion extrapolée à 100 % des fonctions réactives (90).

Lors de la photopolymérisation d'un monomère diacrylate, la mesure simultanée de la cinétique de polymérisation par calorimétrie et de la contraction du réseau a montré que l'addition des liaisons C=C était un phénomène plus rapide que la contraction volumique (91). Il y a donc temporairement dans les réseaux polymères un excès de volume libre favorable à la polymérisation (92, 93). Kloosterboer a également montré que le fait de chauffer un réseau

partiellement polymérisé pouvait réduire sa capacité à polymériser ultérieurement à température ambiante. Il semble donc que le fait de chauffer puisse entraîner une accélération du processus de retrait et donc limiter la polymérisation. Une explication alternative à cet effet serait la post polymérisation de radicaux occlus.

2.2.5 Inhibition par l'oxygène

La présence d'oxygène lors des polymérisations radicalaires amorcées sous rayonnement contribue à l'inhibition des processus en chaîne (94, 95). Les radicaux peroxydes qui sont formés sont peu réactifs vis à vis du monomère ; ils peuvent évoluer pour donner des fonctions oxygénées éventuellement avec rupture de la chaîne macromoléculaire.

Le processus, une fois amorcé peut parfois conduire à des dégradations importantes du matériau. La diffusion d'oxygène au sein du matériau est donc un élément à prendre en compte lors de l'étude de toute polymérisation radicalaire (96). Différentes actions préventives peuvent être menées pour éviter cet effet néfaste de l'oxygène : il est possible de réaliser les polymérisations sous atmosphère inerte, sous film polymère, mais également de travailler à des vitesses d'amorçage élevées ou d'introduire des amines tertiaires au sein des formulations (97).

2.2.6 Conversion incomplète des fonctions réactives

Lorsque les réseaux denses sont préparés par polymérisation radioamorçée, une conversion incomplète des groupements réactifs est souvent observée, à l'image de ce qui se produit lors des polymérisations thermiques (98). Nous présentons dans le Tableau 14 suivant le valeur de la conversion maximale atteinte pour différentes formulations polymérisées à température ambiante. Nous voyons donc bien qu'il reste dans les matériaux une fraction importante de fonctions monomères n'ayant pas réagi. (Tableau 14).

Fonctionnalité <i>moienne</i>	Conversion	
	<i>180 mW.cm⁻²</i>	<i>560 mW.cm⁻²</i>
1,5	0,55	0,65
2,3	0,5	0,62
3	0,4	0,41

Tableau 14 : Conversion des fonctions acryliques mesurées par IRTF pour des fonctionnalités moyennes des mélanges précurseurs variables (99)

Il est généralement admis que, pour les polymérisations thermiques, l'écart maximal entre la température de polymérisation et la température de transition vitreuse du système n'excède pas 35°C environ (100). Cependant, lors des polymérisations sous rayonnement, un écart plus important entre la température vue par le matériau et la température de transition vitreuse du système est souvent observée. Kloosterboer a mesuré un écart entre la T_g et la température de polymérisation atteignant 70°C pour le diacrylate d'hexanediol (101). Il semble donc que la polymérisation soit ralentie mais pas totalement arrêtée par la vitrification du système. L'existence de mobilités secondaires des chaînes pendantes a été avancée pour expliquer la poursuite de la polymérisation dans un milieu vitrifié.

2.2.7 Hétérogénéité des réseaux

La polymérisation radicalaire se développe souvent de manière hétérogène. La formation de réseaux par polymérisation en chaîne a été étudiée par Dusek (102, 103), qui aborde le problème par une approche statistique. Ce traitement topologique de l'élaboration du matériau polymère permet de décrire l'état du réseau en fonction de la fonctionnalité des monomères (104, 105).

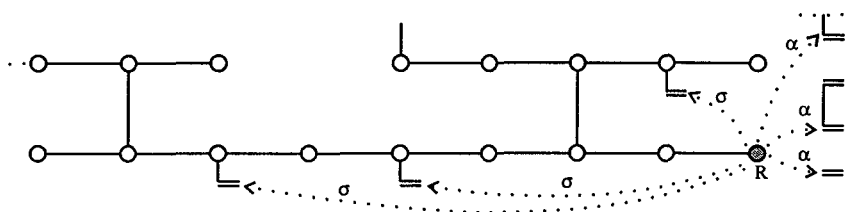


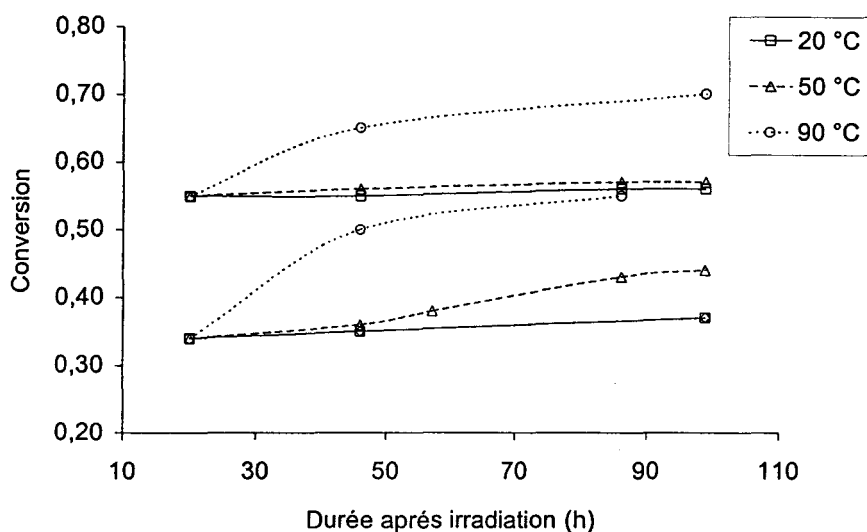
Figure 14 : Représentation des probabilités de réaction intramoléculaire (σ) ou intermoléculaire (α) du radical sur une double liaison pendante. A l'état de gel, α tend vers 0 et σ tend vers l'infini.

De nombreux auteurs ont considéré la formation de microgels lors des polymérisations réticulantes (106, 107, 108) et ont observé le caractère hétérogène des polymérisations en chaîne (109, 110, 111, 112, 113, 114). Les microgels sont des régions de polymère fortement réticulé au sein d'un réseau de conversion plus faible. Le caractère plus ou moins hétérogène des réseaux ainsi formés peut être caractérisé par analyse mécanique. La distribution des temps de relaxation est en effet d'autant plus large que le réseau est hétérogène (115, 116). Bowman a utilisé une technique photochromique afin de définir la distribution des volumes libres dans les réseaux (117, 118). Cependant, la caractérisation expérimentale et la modélisation de ces phénomènes est une étape difficile (119).

2.2.8 Occlusion de radicaux et post polymérisation

Lors de la gélification et de la vitrification des matrices polymères, la terminaison des chaînes en croissance s'effectue souvent par occlusion des radicaux (120, 121). L'étude de ce phénomène peut se faire par résonance paramagnétique électronique. Les radicaux piégés dans les réseaux polymères diacrylate ont une très longue durée de vie à température ambiante. On note notamment une durée de vie supérieure à cinq mois pour l'hexanediol diacrylate (HDDA) (106, 122). La concentration en radicaux décroît rapidement si l'on effectue un traitement thermique sur le matériau, particulièrement en présence d'oxygène.

Ces radicaux occlus peuvent entraîner une post-polymérisation non négligeable, notamment lors d'une activation thermique (Graphe 5). Ce phénomène est à considérer attentivement dans l'industrie afin de maîtriser le vieillissement de matériaux polymérisés sous rayonnement. D'autre part, cet aspect ne doit pas être négligé lors de l'analyse des polymérisations réticulantes.



Graphe 5 : Post polymérisation de la résine EpAc dans l'air. Films minces. Générateur CIRCE II (123).

Plusieurs travaux montrent par ailleurs que les radicaux libres occlus n'ont pas la structure du radical libre propageant. En effet, le radical propageant peut être stabilisé par transposition. Par ailleurs, des groupes peroxydes sont formés par l'action de l'O₂ sur les radicaux propageants (Figure 15).

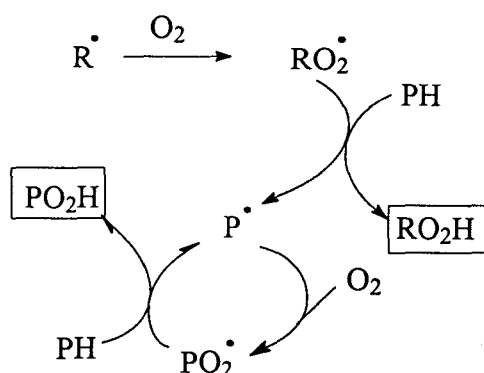


Figure 15 : Action de l'oxygène sur un radical propageant.

Chaque radical propageant peut produire plusieurs groupes peroxydes qui vont générer ensuite par thermolyse des radicaux hydroxy et alkoxy. Ceux-ci réagissent alors avec les doubles liaisons acryliques et induisent une polymérisation additionnelle (Figure 16). L'oxygène de l'air peut ainsi favoriser la post polymérisation (124).

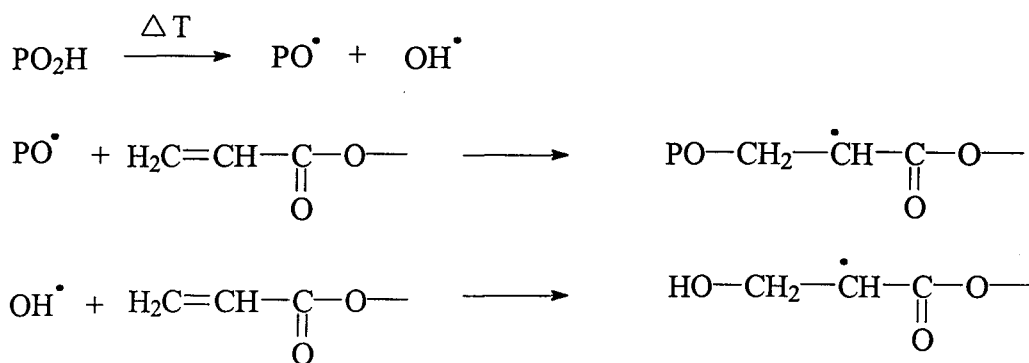


Figure 16 : Post-polymérisation des radicaux peroxydes.

2.2.9 Conclusion

L'ensemble de ces travaux mettant en évidence de nombreux effets complexes qui contrôlent à des degrés divers l'avancement des polymérisations nous ont permis de présenter les diverses « facettes » du problème que nous avons à traiter.

Cependant, l'amorçage photochimique U.V. ou visible concerne le plus souvent le domaine des encres et vernis et se limite aux couches minces. La réalisation de matériaux plus épais a été entreprise de manière marginale en laboratoire en ajoutant à un système photochimiquement réactif un amorceur de polymérisation thermique. Le système polymérise

alors par un mécanisme d'amorçage hybride en bénéficiant de l'apport de chaleur dû à l'exothermie de la polymérisation photochimique.

La plus grande différence entre les études de couches minces et la polymérisation de matériaux massifs réside dans les effets thermiques. En effet, si la chaleur de polymérisation est le plus souvent dissipée très rapidement dans le substrat pour les films minces ; il n'en est pas du tout de même dans le cas des matériaux épais. Le paragraphe suivant va donc s'intéresser aux aspects thermiques des polymérisations sous rayonnement.

2.3 Effets thermiques sous rayonnement ionisant

2.3.1 Importance de la maîtrise des effets thermiques

Nous pouvons objectivement considérer deux types d'effets thermiques :

- **Les effets non souhaitables :**

Nous avons vu précédemment que dans le cas des polymérisations amorcées thermiquement, l'expansion thermique différente de l'ensemble fibre / résine ou des moules et mandrins métalliques pouvait induire des défauts de fabrication et des problèmes de stabilité dimensionnelle. La polymérisation sous rayonnement générerait moins de contraintes que la polymérisation thermique, ce qui constitue un avantage revendiqué comme considérable. Celui-ci doit cependant être nuancé car les systèmes photo- ou radiosensibles subissent des échauffements notables dus à l'exothermie de la polymérisation (125). Il est donc souhaitable de limiter l'échauffement des matrices lors de la polymérisation sous rayonnement afin d'éviter l'apparition de telles contraintes. Ceci peut être réalisé grâce à un choix judicieux des matériaux, mais aussi par le biais du fractionnement des doses de rayonnement (126).

- **Les effets favorables :**

Un échauffement maîtrisé du matériau peut être tout à fait favorable à la polymérisation. En effet, la température peut avoir un rôle accélérateur de la cinétique (la dépendance de la vitesse de polymérisation en fonction de la température est en effet souvent exprimée par une relation de type Arrhénius). D'autre part, une élévation de température peut permettre de reporter à des avancements de réaction plus élevés les phénomènes de gélification et de vitrification des réseaux polymères, permettant ainsi l'obtention finale de taux de conversion supérieurs dans le matériau fini, comme le montre Peppas en photopolymérisation (Tableau 15) (127).

<i>Prépolymère</i>	<i>Température de polymérisation</i>		
	27 °C	42°C	62 °C
TrMPTrA	0,23	0,31	0,36
PETeA	0,21	0,25	0,31
DPEMHPeA	0,16	0,21	0,23

Tableau 15 : Taux de conversion final en fonction de la température de photopolymérisation d'acrylates multifonctionnels amorcée par 1% en masse de 2,2'-diméthoxy 2-phénylacétophénone (DMPA) et une intensité lumineuse de 0,4 mW.cm⁻². Monomères : Triméthylolpropane triacrylate (TrMPTrA) ; Pentaérythritoltetraacrylate (PETeA) ; Dipentaérythritol monohydroxy pentaacrylate (DPEMHPeA).

2.3.2 Approches des effets thermiques sous rayonnement

Les polymérisations sous rayonnement sont souvent appelées polymérisations « froides » par opposition aux polymérisations par voie thermique. Cependant, une élévation significative de la température des matériaux peut être observée sous rayonnement, tout d'abord parce qu'une partie de l'énergie apportée au matériau est transformée en chaleur, d'autre part parce que l'exothermie des réactions de polymérisation est une source de chaleur importante (128, 129, 130, 131, 132). Les pages suivantes ont pour but d'effectuer un bilan des effets thermiques à considérer.

2.3.2.1 Mise en équation

Lorsqu'un gradient de température est présent dans un matériau, l'expérience a montré qu'il y a transfert d'énergie par conduction des régions chaudes vers les régions froides ; et par convection à la surface du matériau, au contact de l'atmosphère gazeuse ambiante (133). Dans le cas de la conduction, le flux d'énergie est proportionnel au gradient de température normal. Ce phénomène, nommé conduction se traduit par la relation suivante appelée loi de Fourier de la conduction de la chaleur :

$$q_x = -\lambda A \frac{\partial T}{\partial x} \tag{13}$$

Où q est le flux de chaleur au travers de la surface A,

$\frac{\partial T}{\partial x}$ est le gradient de température,

λ est la conductivité thermique du matériau.

Nous pouvons considérer le système de géométrie simple suivant dans le cas où la température varie avec le temps et où le solide contient une source de chaleur.

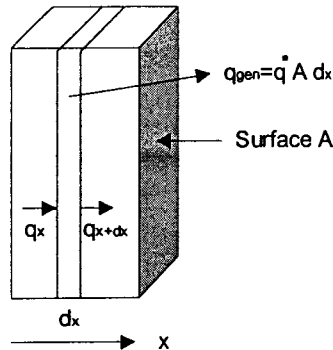


figure 17 : Schématisation des flux de chaleur dans un parallélépipède simple.

Pour un élément de largeur dx , le bilan des échanges thermiques suivant peut être effectué :

- énergie traversant la face gauche + chaleur générée dans l'élément =
changement d'énergie interne + énergie traversant la face droite,
- énergie traversant la face gauche : $q_x = -\lambda A \frac{\partial T}{\partial x}$,
- énergie générée dans l'élément : $q = \dot{q} A dx$ ($\dot{q}$ est l'énergie générée par unité de volume),
- changement d'énergie interne : $dU = \rho C_p A \frac{\partial T}{\partial t} dx$,
- énergie sortant de la face droite : $q_{x+dx} = -\lambda A \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x+dx} = -A \left(-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx \right)$.

Dans ces équations, C_p est la capacité calorifique, ρ la masse volumique, λ est la conductivité thermique.

En effectuant le bilan de ces échanges thermiques, nous obtenons le résultat suivant :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \dot{q} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (14)$$

Cet exemple simplifié décrit les phénomènes à prendre en compte pour résoudre les problèmes thermiques. La même approche peut être effectuée sur un système où l'on considère les flux de chaleur dans l'espace à trois dimensions.

Nous obtenons ainsi l'équation générale de la chaleur, en supposant toutefois que la conductivité est homogène et isotrope au sein du matériau :

$$\nabla^2 T + \frac{\dot{q}}{\lambda} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (15)$$

Où $\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p}$ est la diffusivité thermique du matériau (m²/s)

Dans le cas d'un système réactif sous rayonnement, la chaleur générée dans le milieu est la somme de l'énergie de rayonnement absorbée (q_1) et de la chaleur de réaction (q_2) :

$$\dot{q}_1 = \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} \rho \quad (16)$$

D(x,t) est le profil de dose reçue dans le matériau en fonction du temps,

$$\dot{q}_2 = \Delta H_0 \frac{\partial \pi(x,t)}{\partial t} \rho \quad (17)$$

ΔH_0 est l'enthalpie de réaction totale,

$\frac{\partial \pi(x,t)}{\partial t}$ traduit la variation de la conversion avec le temps.

Nous obtenons donc finalement le bilan thermique suivant pour un système polymérisant sous rayonnement:

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{\alpha C_p} \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} + \frac{\Delta H_0}{\alpha C_p} \frac{\partial \pi(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (18)$$

Cette équation très générale est le fondement de l'analyse thermique de notre système réactif.

2.3.2.2 Premières approximations

En première approche, il est possible de considérer que le rayonnement est la seule source de chaleur dans un système non réactif. Si nous considérons que le système est adiabatique et que les réactions chimiques induites par le rayonnement sont athermiques, l'équation de la chaleur prend alors la forme simple suivante :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{C_p} \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (19)$$

La valeur de la capacité calorifique C_p peut la plupart du temps être considérée comme une fonction linéaire de la température sur un domaine limité ($C_p = AT + B$). Dans ce cas, la

variation de température devient la solution d’une équation simple du second degré ($A\Delta T^2+B\Delta T-D=0$). La solution est encore davantage simplifiée si l’on considère que la capacité calorifique ne varie pas avec la température, ce qui permet une approche grossière mais rapide des effets thermiques sous rayonnement. Nous avons alors $\Delta T=D/C_p$ (134).

Nous présentons dans le tableau suivant quelques exemples de températures calculées de cette manière, pour des matériaux de caractéristiques très variées et absorbant des doses de rayonnement de 1, 25 ou 50 kGy.

Matériau	C_p ($J.g^{-1}K^{-1}$) à 298°K	Elévation de température		
		D=1 kGy	D=25 kGy	D=50 kGy
Eau	4,17	0,24	6	12
Ethanol	2,43	0,41	10,3	20,6
Polyéthylène fortement cristallin	1,55	0,64	16	32
PMMA	1,37	0,73	18	36
Polypropylène amorphe	1,21	0,83	20,7	41,5
Polystyrène				
Polycarbonate				
Aluminium	0,879	1,14	28	57
Cuivre	0,385	2,6	65	130

Tableau 16 : Elévation de température en fonction de la dose pour des différents matériaux. Les températures indiquées ne sont pas corrigées par un éventuel changement d’énergie dû à l’existence d’une réaction chimique.

Cette approche assez simplifiée des effets thermiques sous rayonnement nous conduit à retenir que pour la plupart des polymères, l’élévation de température lors de l’irradiation peut être évaluée à 0,5 à 1 degré par kGy absorbé. Ce premier résultat peut se révéler justifié pour certaines applications, comme la réticulation de films polymères sous rayonnement. Cependant, dans le cas des polymérisations de résines réactives, il faut prendre en compte l’exothermie de la réaction qui peut être très importante.

2.3.3 Photopolymérisation et élévation de température

Lecamp a réalisé une étude de la photopolymérisation d'une résine acrylique par photocalorimétrie. Le système est constitué de films de résine de 100 microns déposés sur un substrat polyéthylène placé dans un photocalorimètre à température imposée. L'échauffement maximal mesuré dans ce cas s'élève à 13°C (135, 136, 137).

Par ailleurs, Decker a mis en œuvre une technique originale de suivi en temps réel de l'échauffement lors de la polymérisation de monomères acryliques. Il s'agit de mesurer la variation d'absorbance du substrat sur lequel est déposé le système réactif (polypropylène) à une longueur d'onde donnée, absorbance qui varie avec la température. Des températures atteignant 70°C sont ainsi mises en évidence pour un film de résine polyéther acrylate de 12 microns d'épaisseur (138).

Les différences d'effets thermiques dans ces deux études sont principalement dues aux conditions de polymérisation différentes. Ces exemples nous incitent à être extrêmement prudents en ce qui concerne les effets thermiques dans le domaine des polymérisations réticulantes : devant la diversité des situations et des matériaux il est important de prendre en compte chaque système individuellement et d'effectuer des bilans thermiques précis.

Lors de la validation des études cinétiques qui sont effectuées en UV comme en EB, il est primordial de vérifier que les essais sont réalisés en conditions isothermes, particulièrement lorsque ces travaux visent à déterminer des paramètres caractéristiques de la réaction sensibles à une élévation de température.

Pour conclure, ce chapitre a permis de présenter l'ensemble de la littérature concernant directement la problématique qui nous est posée et de définir le contexte scientifique dans lequel se situe cette étude. Nous récapitulons rapidement sur la page suivante les points les plus importants à retenir et rappelons ensuite les objectifs de cette étude ainsi que la méthodologie que nous avons adoptée pour mener à terme ce travail. Ces éléments constituent le fil conducteur de la partie expérimentale qui suivra.

En résumé...

Les principales sources de rayonnement pouvant induire la polymérisation sont les suivantes :

- ✓ ***Le rayonnement ultraviolet,***
- ✓ ***Les faisceaux d'électrons accélérés,***
- ✓ ***Les rayons X,***
- ✓ ***Les rayons γ .***

Les rayonnement ionisants (EB, RX) sont caractérisés principalement par :

- ✓ ***L'énergie du rayonnement,***
- ✓ ***Le débit de dose,***
- ✓ ***La dose de rayonnement.***

Les mécanismes de polymérisation sous rayonnement sont :

- ✓ ***Radicalaire (cas des dérivés vinyliques, méthacryliques et acryliques),***
- ✓ ***Cationique (cas des résines éther vinyliques et des époxydes).***

Les aspects fondamentaux de la polymérisation radicalaire à prendre en compte pour une bonne compréhension des phénomènes sont les suivants :

- ✓ ***La gélification et la vitrification,***
- ✓ ***La contraction volumique,***
- ✓ ***L'inhibition par l'oxygène,***
- ✓ ***L'occlusion de radicaux,***
- ✓ ***La post polymérisation.***

Notre étude se positionne dans le domaine de la polymérisation sous rayonnement ionisant, particulièrement sous faisceaux d'électrons, d'une formulation acrylate conduisant de manière très rapide à un réseau dense. Les divers aspect chimiques et physico-chimiques de la polymérisation seront considérés.

II. METHODES D'ANALYSE.

Après avoir présenté dans le chapitre précédent le rayonnement ionisant et les matrices polymères, nous avons précisé dans la suite de notre document les méthodes mises au point pour réaliser l'analyse physico-chimique de la formulation étudiée, sous forme polymérisée ou non. Nous avons traité largement des méthodes de mesure de l'avancement de la polymérisation et précisé également les méthodes d'analyse mécanique retenues. L'analyse par spectroscopie infrarouge de la résine a été particulièrement détaillée. Il est en effet extrêmement important d'obtenir des résultats fiables, précis et reproductibles dans la mesure où l'évaluation de la cinétique de polymérisation servira ensuite à effectuer une modélisation de la polymérisation sous rayonnement.

1 MESURE DU TAUX DE GEL

L'évaluation de l'avancement de la polymérisation de réseaux tridimensionnels réticulés sous EB a été réalisée par l'équipe de Saunders par mesure de taux de gel. Nous avons également mené quelques extractions au soxhlet afin de séparer les fractions solubles et insolubles dans la résine EpAc.

1.1.1 Mode opératoire.

Les échantillons sont préparés en étalant la résine sur des plaques de verre à l'aide d'un filmographe. Une extraction au soxhlet du matériau polymérisé est réalisée avec un bon solvant du monomère. Nous avons choisi d'utiliser la méthyléthylcétone comme solvant (butanone, température d'ébullition de 80°C environ sous 1 atmosphère).

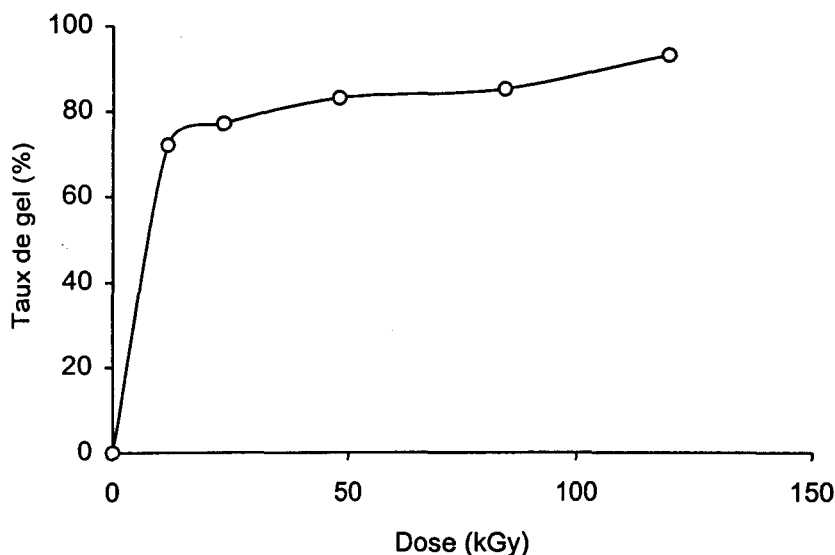
La fraction de gel est donnée par l'équation suivante :

$$Fg(\%) = 100 \times \frac{M_i - M_{ex}}{M_i} \quad (20)$$

où M_i est la masse initiale de polymère et M_{ex} est la masse de produit sec extrait après évaporation du solvant. La durée d'extraction au soxhlet a été fixée à 3 heures.

1.1.2 Résultats.

Nous présentons sur le graphe suivant l'évolution du taux de gel de la résine EpAc pour des doses de rayonnement croissantes.



*Graph 6 : Taux de gel de la résine EpAc polymérisée sous faisceau d'électrons.
Générateur Electro Curtain CB 150. Débit de dose : 190 kGy.s-1.*

La fonctionnalité moyenne du monomère présent dans la résine EpAc étant supérieure à 2 en terme de nombre de fonctions acryliques (4 en terme de réseau), nous obtenons pour des doses de polymérisation faibles un réseau tridimensionnel. De 15 à 100 kGy, le taux de gel augmente ensuite lentement.

1.1.3 Analyse critique de la méthode.

La mesure de la fraction de gel permet d'évaluer la fraction de monomère transformé en un réseau tridimensionnel insoluble. Cette technique présente un intérêt certain lorsqu'il s'agit de comparer la réactivité de systèmes différents (139). Toutefois, pour un système donné, il s'agit d'une méthode peu pertinente pour l'obtention de données cinétiques. Par ailleurs, la modification du réseau pendant l'extraction est toujours possible. Ainsi, Labana a effectué des extractions soxhlet en ajoutant au solvant 1% d'éthyl mercaptan comme inhibiteur (extraction dans l'acétone), précaution qui permet d'éviter une poursuite de la polymérisation lors de l'analyse (140). Nous n'avons pas développé plus avant la technique employée, estimant que celle-ci nous serait peu utile pour parvenir à nos fins, à savoir l'obtention d'une mesure précise de l'avancement de la réaction.

Nous présentons dans le paragraphe suivant la mesure de l'avancement de la réaction par évaluation en spectroscopie infrarouge de la quantité de fonctions acrylates ayant réagi.

2 SUIVI CINETIQUE DE LA POLYMERISATION PAR SPECTROSCOPIE IRTF

Cette première partie présente les bases théoriques de l'analyse infrarouge et son application à notre résine.

2.1 Introduction

La spectroscopie infrarouge est un outil très puissant pour l'analyse structurale organique (141). L'utilisation de l'infrarouge en transmission est relativement aisée et conduit rapidement à des résultats quantitatifs. La haute sensibilité des spectromètres infrarouge à transformée de Fourier a permis de développer de nombreuses techniques d'analyse originales, comme par exemple :

- Les méthodes de réflexion :
- La réflexion totale atténuée (ATR),
- La spectroscopie d'absorption / réflexion (RAS),
- La spectroscopie de réflexion diffuse (DRS),
- L'ellipsométrie infrarouge,
- La spectroscopie d'émission,
- La spectroscopie photo acoustique (PAS).

La technique de réflexion diffuse a d'abord été développée dans le proche ultraviolet et dans le visible. Elle est restée pendant une longue période peu employée dans l'infrarouge moyen. Dans ce domaine, l'énergie de la source diffusée par l'échantillon était trop faible pour obtenir des spectres de résolution suffisante avec un rapport signal / bruit convenable. Un regain d'intérêt pour l'utilisation de cette technologie dans le moyen infrarouge est apparu dans les années 1980 avec le développement d'optiques plus adaptées et de la spectroscopie à transformée de Fourier. Cette technique est désignée sous le nom de DRIFT (Diffuse Reflectance Fourier Transform). La réflexion diffuse a donné de bons résultats dans différents domaines, mais a souvent été utilisée conjointement à d'autres techniques de spectrométrie bien plus connues (transmission, ATR). Elle demeure souvent reléguée aux cas où les techniques conventionnelles ne peuvent être appliquées.

2.2 Analyse en transmission

2.2.1 Théorie

En spectroscopie, on définit l'absorbance A comme étant le logarithme décimal du rapport entre l'intensité incidente et l'intensité transmise par l'échantillon analysé. Dans les conditions normales, un spectre de transmission suit la loi de Beer - Lambert :

$$A = -\log_{10} \frac{I_T}{I_0} = \varepsilon l C \quad (21)$$

où : A est l'absorbance, I_0 l'intensité incidente, I_T l'intensité transmise, C la concentration en chromophores (mol.l^{-1}), l l'épaisseur traversée (cm), ε le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde considérée ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

La valeur de l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration en chromophores. Cette loi est appliquée sur un ou plusieurs pics d'absorption choisis. Elle n'est plus valable si les groupes chimiques responsables des absorptions subissent avec l'environnement des interactions dont l'importance varie avec la concentration, car alors ε varie avec C (cas des liaisons hydrogène par exemple). Dans une analyse quantitative donnée, les valeurs de ε ne sont valables que pour un protocole opératoire bien défini, qui comporte les conditions de préparation de l'échantillon et d'enregistrement des spectres, la définition (parfois assez arbitraire) d'une ligne de base qui permet de quantifier I_T et I_0 . Par ailleurs, il est souvent difficile de mesurer l'épaisseur des échantillons. Nous nous en affranchissons en utilisant un pic étalon correspondant à un constituant de concentration connue ou constante dans l'échantillon. La loi de Beer Lambert s'applique toutefois dans des limites comprises entre environ 0,2 et 1,5 en absorbance. En dehors de ces limites, l'erreur sur la mesure devient importante. Celle-ci a pour origine l'erreur sur la mesure même et la réponse du détecteur à faibles et à fortes absorbances.

2.2.2 Spectre infrarouge de la résine EpAc et attribution des pics

2.2.2.1 Préparation des échantillons

La résine est étalée en film mince sur une face NaCl (Schéma 1) à l'aide d'une réglette à spirale calibrée (bar coater). Pour obtenir un film de bonne qualité optique, il est nécessaire de chauffer la résine ou de l'étaler sur une face NaCl préalablement placée en étuve afin d'obtenir une meilleure fluidification. Cet échauffement est limité afin d'éviter la polymérisation thermique de la résine.

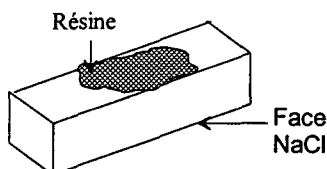


Schéma 1: Préparation des échantillons pour analyse infrarouge en transmission.

2.2.2.2 Attribution des pics

Le spectre infrarouge de la résine EpAc est présenté sur la Figure 18. L'attribution des pics correspondants est également précisée.

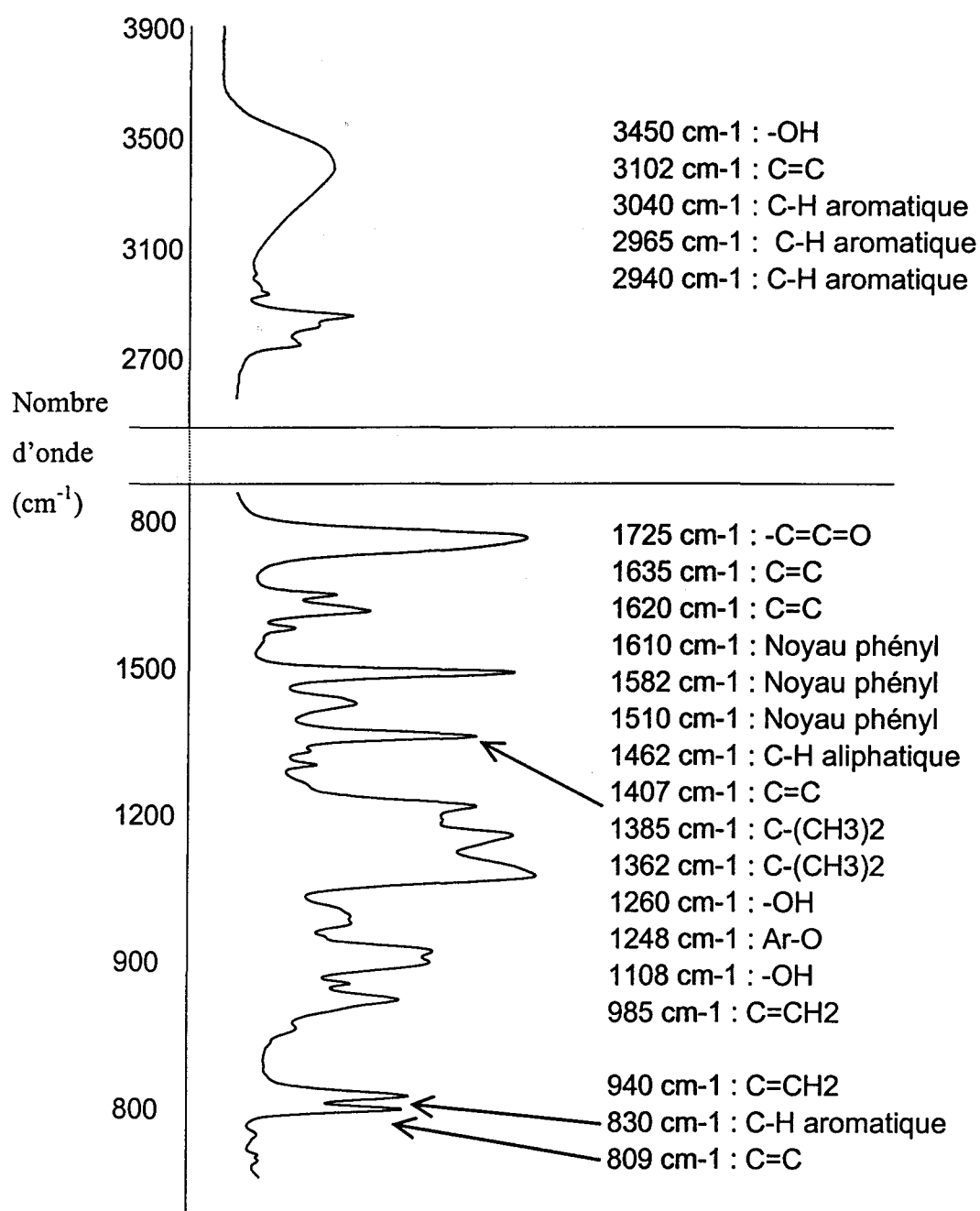


Figure 18 : Attribution des pics d'absorption infrarouge, résine EpAc.

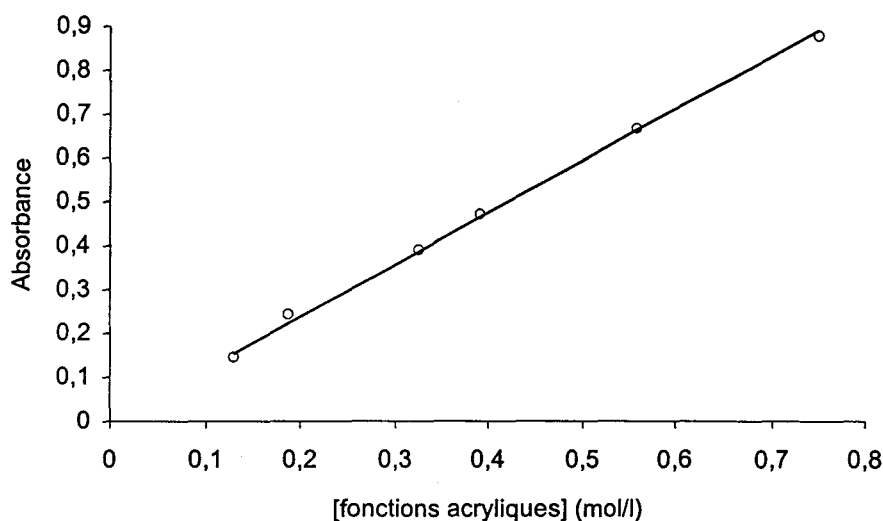
2.2.3 Dosage absolu des fonctions acryliques par IRTF.

Nous avons utilisé la spectroscopie IRTF dans le but d'effectuer un dosage absolu des fonctions acrylates dans la résine EpAc. Ce dosage est basé sur l'analyse quantitative de Beer Lambert.

2.2.3.1 Mode opératoire.

Nous avons travaillé sur des solutions diluées de résine dans du chloroforme.

La cellule utilisée pour la prise des spectres comporte des fenêtres de KBr séparées par un espaceur. L'épaisseur traversée par le faisceau est donc constante. La dilution de la résine est adaptée afin d'obtenir des valeurs d'absorbance optimales. Ne connaissant pas la valeur du coefficient d'extinction molaire, le dosage nécessite avant tout la réalisation d'une droite d'étalonnage [$A = f(\text{concentration en fonctions acryliques})$] à partir de solutions de concentration en fonctions acryliques connues (voir Graphe 7 ci-après). Pour cela, nous avons utilisé le diacrylate de tripropylèneglycol (TPGDA) dilué dans le chloroforme.



Graph 7: Dosage des fonctions acryliques dans la résine EpAc par IRTF.

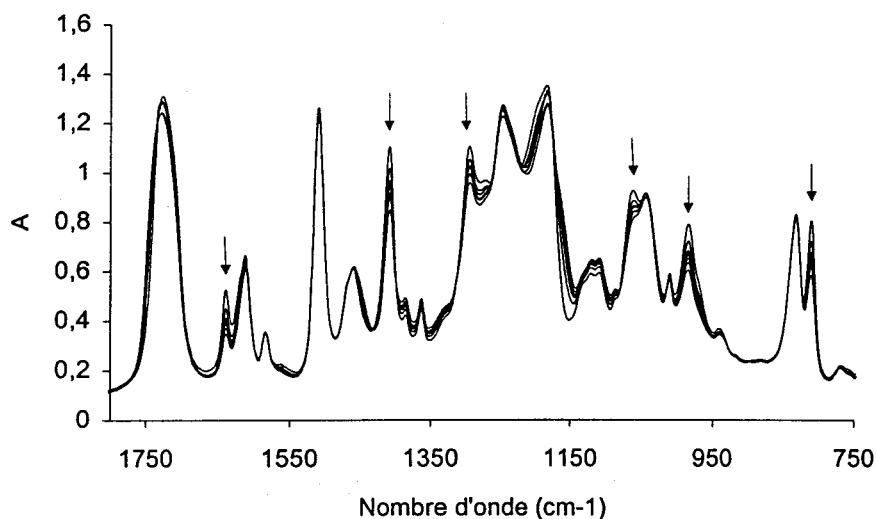
Droite d'étalonnage réalisée avec du TPGDA.

L'absorbance de ces solutions a été mesurée à 1635 cm^{-1} environ (vibration de valence de $\text{C}=\text{C}$). La mesure de l'absorbance à 810 cm^{-1} (vibration de déformation de $\text{C}=\text{C}$) a été écartée à cause de l'influence des pics d'absorbance des groupements $\text{C}-\text{Cl}$ du chloroforme qui apparaissent entre 600 et 800 cm^{-1} . La réalisation de la droite d'étalonnage nous permet de déterminer le pente $\epsilon \times l$. Ensuite, la mesure de l'absorbance à 1635 cm^{-1} d'une solution de

EpAc dans le chloroforme nous permet de retrouver sa concentration en fonctions acryliques. Sur une série de mesures (six dilutions différentes de EpAc dans le chloroforme) nous trouvons une valeur moyenne de la concentration en fonctions acryliques égale à 6,02 mol/kg. Cette valeur est plus élevée que la concentration en fonctions acryliques des formulations couramment utilisées pour la polymérisation sous rayonnement ionisant. A titre de comparaison, le TPGDA, rarement utilisé seul, a une concentration en fonctions acryliques de 6,70 mol/kg. La valeur du coefficient d'extinction molaire des fonctions acryliques à 1635 cm^{-1} ainsi déterminé est $\epsilon = 39 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, pour un trajet optique de longueur estimée à environ 290 microns. Dans la littérature, nous avons noté $\epsilon_{1635 \text{ cm}^{-1}} = 35 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (142). Cette différence ne remet pas en cause la justesse de nos mesures, puisque la droite d'étalonnage est basée sur le produit $\epsilon \times l$.

2.2.4 Suivi de polymérisation

Nous avons ensuite utilisé la spectroscopie IRTF comme méthode d'analyse pour le suivi cinétique de la polymérisation de la résine EpAc. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la disparition des pics d'absorption infrarouge caractéristiques des liaisons C=C situés aux nombres d'onde suivants : 810, 1407, 1635 cm^{-1} (Spectre 1).

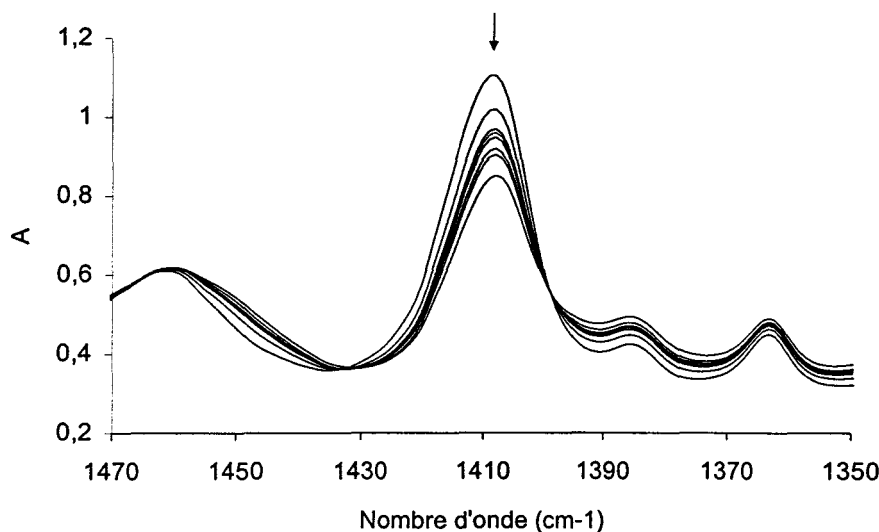


*Spectre 1: Disparition du pic d'absorption infrarouge situé à 1407 cm^{-1} .
Résine EpAc. générateur CB150. Débit de dose : 75 kGy.s^{-1} .*

Nous présentons donc les différentes méthodes d'évaluation de la conversion possible dans les paragraphes suivants. Cette partie peut sembler extrêmement détaillée, cependant, cet aspect s'est révélé important lors de notre étude dans la mesure où nous avons été amenés à comparer des mesures d'avancement de réaction effectuées suivant des techniques infrarouge diverses, éventuellement par différents manipulateurs, voire même dans des établissements différents et où elles serviraient à la modélisation de la polymérisation.

2.2.4.1 Pic d'absorption infrarouge situé à 1407 cm^{-1}

La bande d'absorption centrée sur 1407 cm^{-1} se trouve dans une zone « chargée » du spectre IRTF de la résine. La superposition de spectres enregistrés après application de doses croissantes présente néanmoins des points isobestiques nets à 1429 et 1398 cm^{-1} qui permettent un suivi cinétique précis de la polymérisation (définition d'une ligne de base bien stable) (Spectre 2).

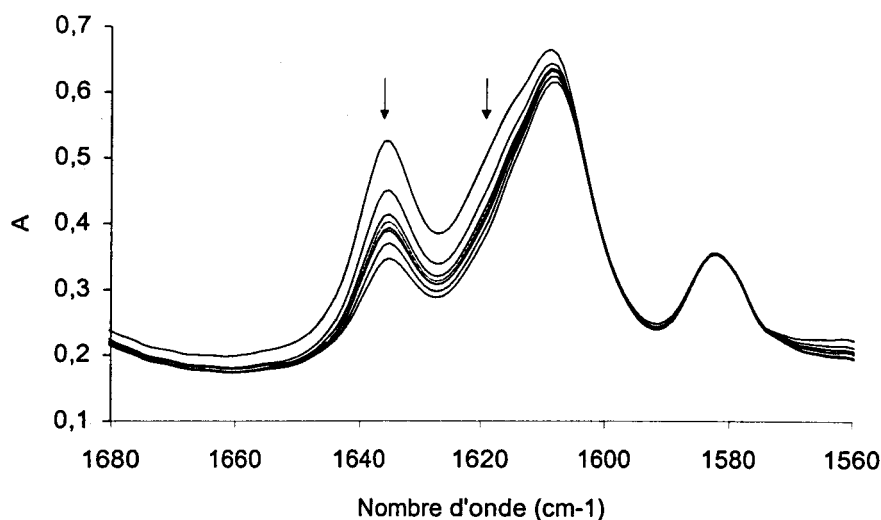


Spectre 2 : Disparition du pic d'absorption infrarouge situé à 1407 cm^{-1} .

Résine EpAc. générateur CB150. Débit de dose : 75 kGy.s^{-1} .

2.2.4.2 Pic d'absorption infrarouge situé à 1635 cm^{-1}

La bande d'absorption centrée sur 1635 cm^{-1} se situe dans une zone relativement encombrée du spectre IRTF, où apparaissent également les bandes de l'eau atmosphérique. La définition précise d'une ligne de base est donc difficile (Spectre 3). Le spectre ne présente pas de points isobestiques bien nets. Par ailleurs un pic voisin diminue également au cours de la polymérisation et pourrait influencer l'évaluation de la conversion (pic à 1620 cm^{-1}). Pour le suivi cinétique de la polymérisation, nous avons choisi de prendre la ligne de base entre 1660 et 1547 cm^{-1} .

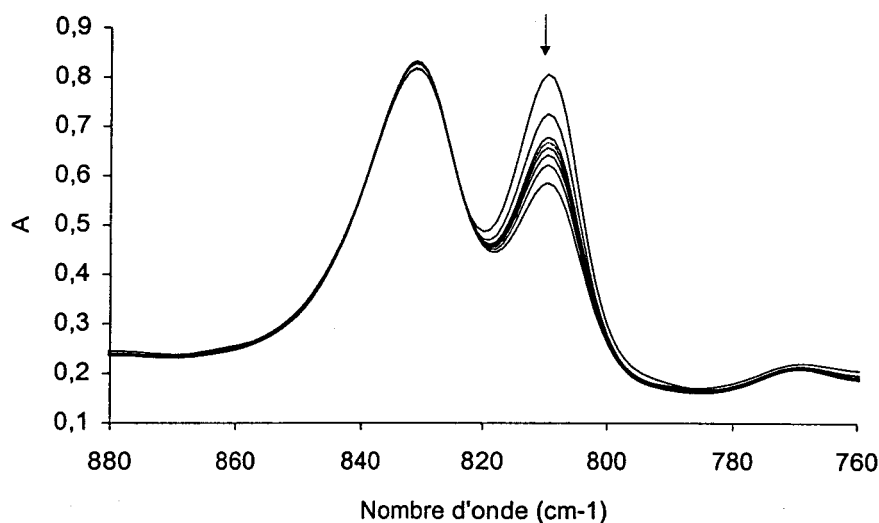


Spectre 3 : Disparition du pic d'absorption infrarouge situé à 1635 cm^{-1} .

Résine EpAc. Générateur CB150. Débit de dose : 75 kGy.s^{-1} .

2.2.4.3 Pic d'absorption infrarouge situé à 810 cm^{-1}

La bande d'absorption centrée sur 810 cm^{-1} , caractéristique de la vibration de $\text{C}=\text{C}$ se trouve dans une zone relativement isolée du spectre et n'est pas du tout perturbée par l'influence de l'eau atmosphérique. On note un seul pic voisin à 830 cm^{-1} , pic pratiquement invariant lors de la polymérisation de la résine.



Spectre 4 : Disparition du pic d'absorption infrarouge situé à 810 cm^{-1} .

Résine EpAc. générateur CB150. Débit de dose : 75 kGy.s^{-1} .

La légère diminution de l'intensité du pic à 830 cm^{-1} est caractéristique de la variation de l'épaisseur du film de résine ou éventuellement de l'influence de la disparition du pic à 810 cm^{-1} (Spectre 4). Ce pic permet un suivi particulièrement précis de la conversion des fonctions

acryliques lors de la polymérisation. Pour les mesures, la ligne de base est choisie entre les points isobestiques très nets à 785 et 866 cm^{-1} environ. Ceux – ci garantissent l'occurrence d'un événement chimique unique. La proximité des deux pics peut cependant induire des erreurs dans les mesures de conversion, erreurs particulièrement notables dans le cas de conversions élevées.

2.2.4.4 Comparaison des cinétiques obtenues avec les différents pics.

La formule utilisée pour le calcul du taux de conversion des acrylates est la suivante :

$$\pi = 1 - \frac{A_{C=C(t)} / A_{Ref(t)}}{A_{C=C(t=0)} / A_{Ref(t=0)}} \quad (22)$$

où π est le taux de conversion des fonctions acryliques,

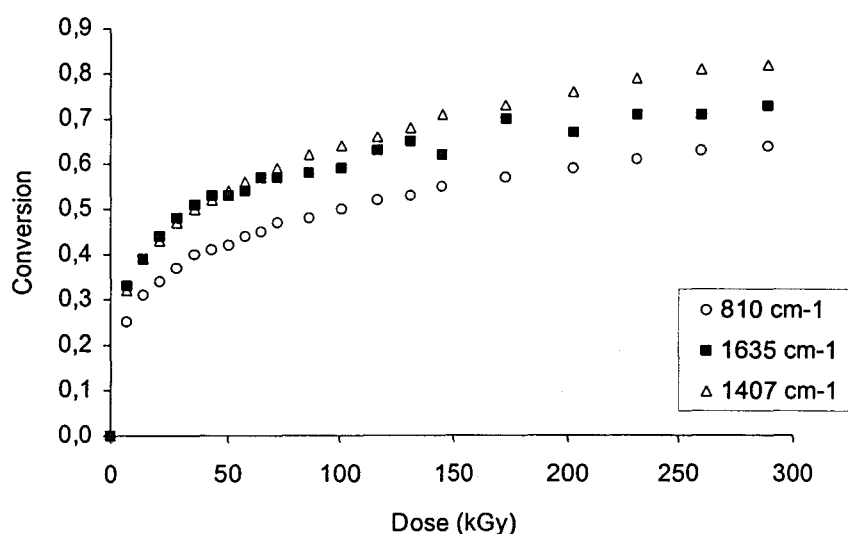
$A_{C=C(t)}$ est l'absorbance d'un pic caractéristique de la liaison C=C au temps t,

$A_{C=C(t=0)}$ est l'absorbance de ce même pic au temps t = 0,

$A_{Ref(t)}$ est l'absorbance d'un pic invariant au temps t,

$A_{Ref(t=0)}$ est l'absorbance de ce même pic au temps t = 0.

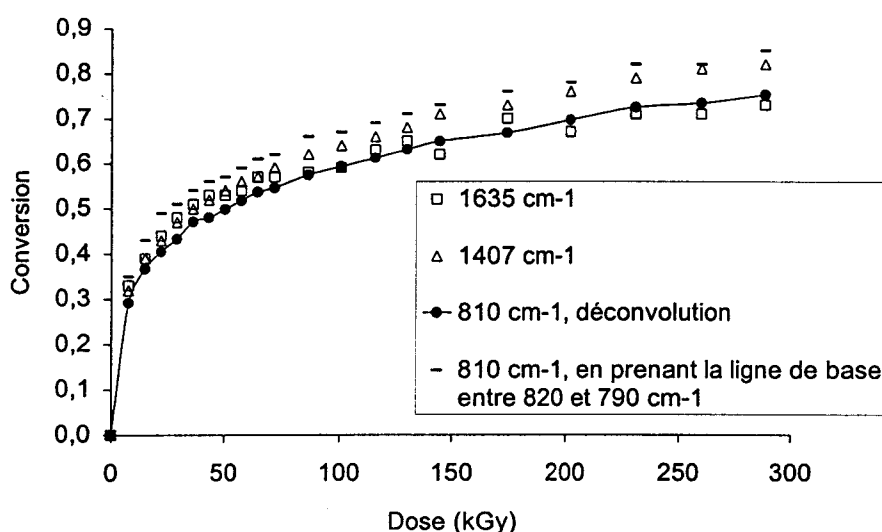
Cette méthode de calcul nous permet de nous affranchir de l'influence de l'épaisseur de l'échantillon analysé et de normaliser les spectres à comparer. Les cinétiques obtenues en suivant les divers pics caractéristiques des fonctions acrylates sont représentées sur le Graphe 8 ci - après.



Graphe 8 : Suivi cinétique de la disparition des trois pics caractéristiques des acrylates.

Résine EpAc. polymérisation sous azote, générateur CB150, débit de dose : 75 kGy.s^{-1} .

La cinétique obtenue avec le pic à 1635 cm^{-1} est irrégulière en fin de polymérisation. Ceci est dû à l'influence de l'eau atmosphérique dont les bandes viennent altérer le spectre. Par ailleurs la cinétique obtenue en suivant le pic à 810 cm^{-1} donne des résultats de plus faible conversion. Nous pouvons effectuer une déconvolution des pics à 810 et 830 cm^{-1} afin de nous affranchir de l'influence du pic constant. Nous obtenons les cinétiques tracées sur le Graphe 9 ci - dessous.



Graphe 9 : Suivi cinétique de la disparition des trois pics caractéristiques des acrylates.
Déconvolution des pics à 810 et 830 cm^{-1} . Résine EpAc. générateur CB150, débit de dose : 75 kGy.s^{-1} .

Nous constatons dans ce cas un bon accord des mesures effectuées en considérant les divers pics caractéristiques des fonctions acryliques sur une gamme de conversion la plus large possible (de 0 à 80%). Le pic à 810 cm^{-1} étant le plus commode à suivre, tant en ce qui concerne l'influence de l'atmosphère que la définition de la ligne de base, nous choisissons ce pic pour notre suivi cinétique et effectuerons systématiquement une correction des pics basée sur les résultats de déconvolution. La contribution du « résiduel » à 810 cm^{-1} qui n'est pas attribuable aux fonctions acrylates peut en effet être exprimé en fonction de l'absorbance à 830 cm^{-1} . Nous avons retenu systématiquement cette méthode de calcul pour les spectres obtenus en transmission. En considérant que dans la résine non polymérisée, les absorbances à 810 et 830 cm^{-1} sont égales ; et que 15 % de l'absorbance à 810 cm^{-1} n'est pas attribuable aux fonctions acrylates, nous pouvons mettre en évidence la relation simple suivante :

$$\pi = \frac{1}{(1-0,15)} \left(1 - \frac{A_{810(t)}}{A_{830(t)}} \right) \quad (23)$$

Les lignes de base pour la mesure des absorbances sont tracées entre 788 et 866 cm^{-1} .

Il est à noter que l'on peut également s'affranchir de cette déconvolution des pics en prenant respectivement pour les pics à 830 et 810 cm^{-1} les lignes de bases entre 866 et 820 et entre 820 et 790 cm^{-1} . Cette méthode donne des résultats supérieurs, liés à l'estimation d'une corde par une droite (Graphe 9).

2.3 Analyse en réflexion diffuse

Nous nous sommes attachés à développer cette technique car elle permet l'analyse d'objets massifs et même de composites après échantillonnage sous forme de poudre et nous servira pour étudier les pièces réalisées sous Unipolis. Nous employons un accessoire de réflexion diffuse commercialisé par Perkin Elmer (Figure 19). Celui-ci est composé d'une cavité ellipsoïdale qui sert d'une part à focaliser le faisceau sur l'échantillon, et d'autre part à collecter la lumière réfléchie.

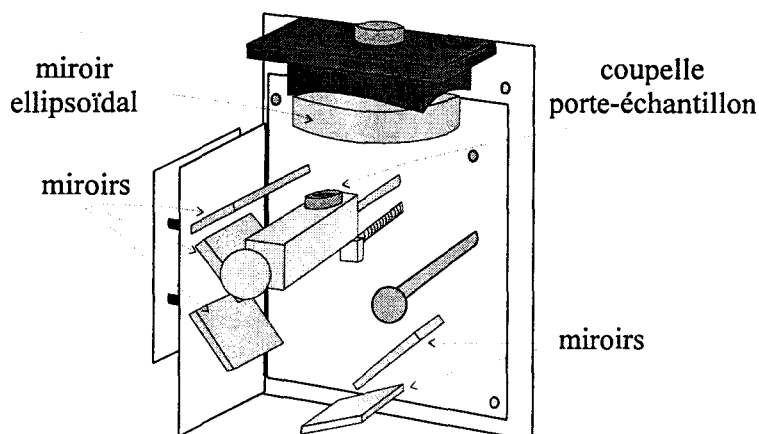


Figure 19 : Accessoire pour l'analyse en réflexion diffuse.

2.3.1 Principes de base

2.3.1.1 Réflexion spéculaire et réflexion diffuse

La réflexion spéculaire est l'intensité lumineuse réfléchie lors de l'incidence d'un faisceau sur une surface plane. Elle est caractérisée par un angle de réflexion par rapport à la normale égal à l'angle d'incidence du faisceau. La spectroscopie par réflexion spéculaire est utilisée pour l'étude de matériaux polis, fortement absorbants et qu'il est difficile d'étudier en lames minces par transmission.

La réflexion diffuse, contrairement à la réflexion spéculaire, prend en compte une distribution angulaire isotrope de l'intensité de la radiation réfléchie. Elle est basée sur l'interaction d'un faisceau lumineux avec un milieu pulvérulent. Le faisceau qui pénètre dans l'échantillon

constitué de particules subit des phénomènes de diffusion, réflexion, réfraction et diffraction. Ces phénomènes contribuent à renvoyer de manière diffuse une partie du rayonnement incident dans l'hémisphère entourant l'échantillon. Dans ces conditions, le flux réfléchi ne dépend pas de l'angle d'incidence, on parle de réflexion diffuse. L'intensité de la lumière renvoyée dépend des propriétés optiques de l'échantillon (indice de réfraction n , indice d'absorption k , taille, morphologie et état de surface des particules...). Un spectre de réflexion diffuse peut-être facilement obtenu quand l'échantillon est très diffusant et peu absorbant. La condition d'utilisation de la méthode est en effet que la diffusion doit être prépondérante pour que le rayonnement recueilli soit isotrope. Ce type de spectre peut être compliqué car il est la somme de plusieurs composantes. Dans un spectre de réflexion diffuse, lorsque la composante de la réflexion spéculaire est très faible devant celle de la réflexion diffuse, le spectre prend l'apparence d'un spectre de transmission (143). Divers modèles théoriques ont été développés pour l'analyse quantitative de ces spectres, mais seul le modèle unidimensionnel de Kubelka Munk, reliant l'énergie diffusée à des paramètres phénoménologiques d'absorption K et de diffusion S , semble avoir été employé pour l'utilisation quantitative de cette technique. L'intensité recueillie est la réflectance R . Si l'épaisseur est suffisante, c'est à dire telle qu'une valeur plus grande de ce paramètre ne change pas R , on a alors R_{∞} . Généralement, cette épaisseur est de l'ordre de 3 mm.

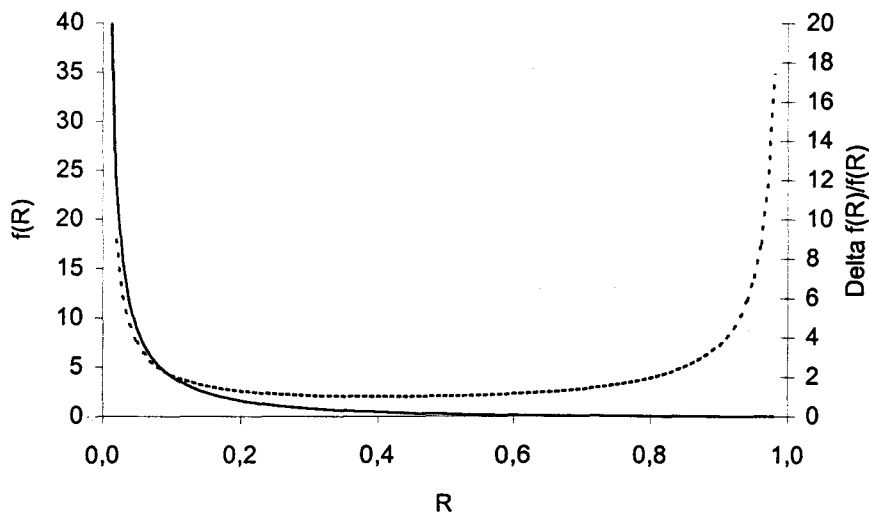
En pratique, R est déterminé par rapport à un bon diffuseur, qui est la poudre de chlorure ou de bromure de potassium finement broyée.

La relation de Kubelka Munk est la suivante (144) :

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = 2.303 \frac{\epsilon C}{S} \quad (24)$$

avec : ϵ : coefficient d'extinction, C la concentration et S le coefficient de diffusion de la poudre. $f(R_{\infty})$ est exprimée en unité Kubelka Munk.

La fonction de Kubelka Munk est représentée sur le Graphe 10 ci – dessous, ainsi que l'erreur effectuée sur cette fonction.



Graph 10 : Représentation de la fonction de Kubelka Munk et de l'erreur relative sur cette fonction

Ce modèle est utilisé pour l'interprétation des spectres obtenus en analysant des poudres. Il ne s'applique que pour des épaisseurs de poudre analysée suffisantes et lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde du faisceau (145).

En plus de l'analyse directe de la poudre, trois méthodes pratiques sont principalement utilisées en réflexion diffuse pour l'analyse de films et de revêtements, à savoir :

- L'analyse directe de l'échantillon. Celui-ci doit être placé éventuellement incliné sur le support porte échantillon afin de minimiser la réflexion spéculaire dans le spectre.
- L'analyse de l'échantillon recouvert d'une couche de poudre non absorbante (KBr ou NaCl par exemple).
- L'abrasion du film à étudier par des pastilles de carbure de silicium et l'analyse des pastilles obtenues.

2.3.2 Analyse au moyen du grattage

En réflexion diffuse, l'analyse par grattage est la première méthode à laquelle nous nous sommes intéressés. En effet, bien que peu citée dans la littérature, cette technique a donné de très bons résultats au laboratoire lors de l'étude de polyuréthanes acrylates polymérisés sous rayonnement ionisant (étude de l'avancement de la réaction en fonction de la profondeur) (78). Elle est généralement employée pour l'analyse de revêtements minces, de type vernis ou peinture. En effet une faible quantité de substance est suffisante pour obtenir de bons

résultats. Cette méthode pourrait également être adaptée à l'étude de composites compte tenu de la facilité de préparation des échantillons.

2.3.2.1 *Principe de base*

Le principe de cette étude est d'analyser par spectrophotométrie infrarouge une pastille de carbure de silicium sur laquelle nous avons déposé une fine couche de polymère par grattage. Cette méthode a été adaptée de travaux publiés par Spragg (146).

En pratique, une fine pastille de papier abrasif à base de carbure de silicium est maintenue sous un étalon de pesée par de l'adhésif double face. Nous effectuons ensuite plusieurs aller-retours avec l'ensemble sur l'échantillon à analyser. Nous obtenons ainsi une pastille recouverte de poudre (Figure 20 ci - dessous). Celle-ci est alors placée sur une coupelle porte-échantillon dans l'accessoire de réflexion diffuse du spectromètre (voir Figure 19, page 81). L'analyse infrarouge nécessite alors l'accumulation d'un nombre relativement important de scans (environ 50) afin de réduire au maximum le bruit de fond.

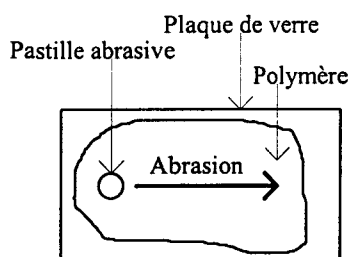


Figure 20 : Technique de grattage d'un film de polymère.

2.3.2.2 *Interprétation des spectres obtenus*

Nous ne nous trouvons pas du tout dans les conditions de l'analyse de poudres en réflexion diffuse, il n'est donc pas envisageable d'appliquer le traitement mathématique de Kubelka Munk décrit précédemment. Par contre, dans notre cas, les spectres obtenus s'apparentent aux spectres de transmission. Ils sont en réalité hybrides, résultant plutôt de la superposition des deux phénomènes.

Des études antérieures au laboratoire (147) ont permis d'acquérir des spectres similaires à ceux obtenus en transmission sur certaines formulations à base d'acrylates, et ceux-ci ne nécessitaient aucun traitement mathématique particulier. Nous pouvons en effet supposer que les pastilles de carbure de silicium se comportent comme autant de petits miroirs qui renvoient le rayon incident. Dans ce cas, il semble possible d'interpréter directement les

spectres comme des spectres de transmission. L'analyse quantitative de spectres de réflexion diffuse reste cependant une étape délicate dans cette technique et elle doit toujours être faite avec une prudence.

2.3.2.3 *Résultats obtenus*

Nous avons constaté une déformation marquée des spectres obtenus en analyse par grattage par rapport aux spectres de transmission. Cette déformation varie légèrement suivant les spectres. Ce phénomène est gênant pour l'analyse quantitative. Il est donc nécessaire de choisir une bande étalon proche du pic que nous étudions pour la normalisation de nos mesures afin de s'affranchir le plus possible de cette déformation. Finalement, tous les essais réalisés en analyse par grattage ont donné des résultats dispersés (148). Nous ne sommes pas parvenus à maîtriser précisément les causes de cette dispersion. Cette technique nécessite la réalisation d'un nombre important de mesures pour l'obtention d'un résultat jugé insuffisamment fiable et précis lorsqu'il s'agit de réaliser une modélisation à partir des résultats expérimentaux.

2.3.3 Analyse de poudre par réflexion diffuse

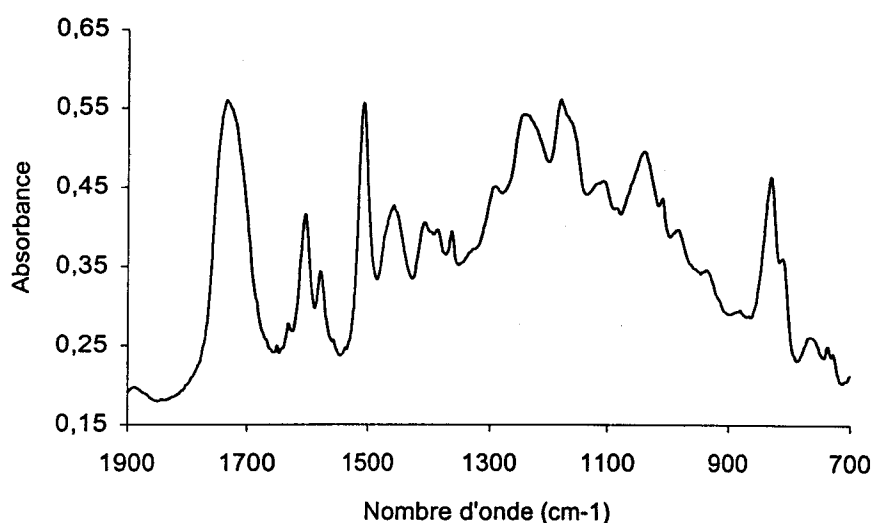
2.3.3.1 *Méthodologie*

Les échantillons se présentent sous forme de blocs de résine. Ceux – ci sont réduits en poudre par abrasion à l'aide d'un disque abrasif tournant (papier de verre P80). Cette poudre est mélangée à du KBr (10 parts en poids pour 90 parts de KBr) pour l'analyse. Le spectre de source (Background) est réalisé sur du KBr pur de granulométrie comprise entre 50 et 90 microns.

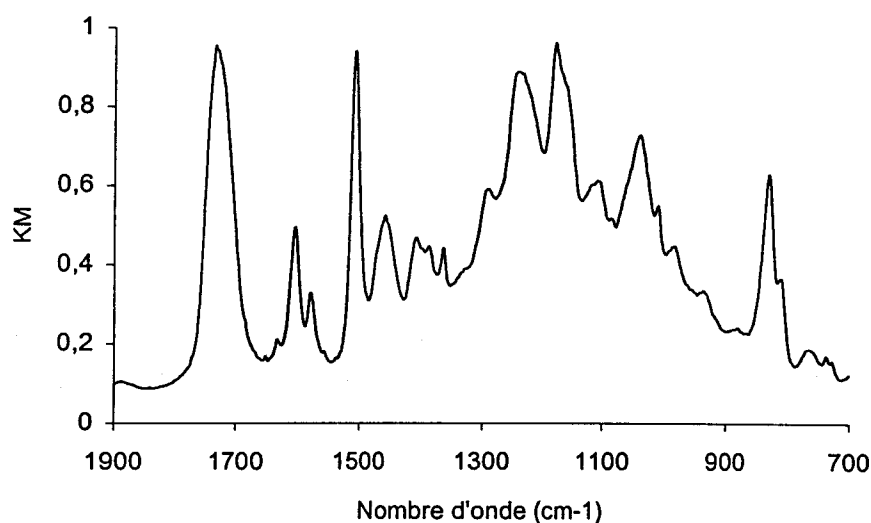
2.3.3.2 *Interprétation des spectres*

Les spectres obtenus nécessitent l'application de la théorie de Kubelka Munk pour pouvoir donner des résultats quantitatifs reliés à la concentration des chromophores. Cette étape permet d'obtenir des spectres très proches des spectres obtenus en transmission et qui sont d'une très bonne qualité.

Nous présentons ci-dessous un spectre de réflexion diffuse avant et après application du traitement mathématique (Spectre 5 et Spectre 6). Le spectre obtenu après application du traitement mathématique est très proche d'un spectre obtenu en analyse IRTF en transmission.



Spectre 5 : Analyse IRTF de poudre de résine EpAc. Spectre brut. Echantillon ayant reçu 50 kGy environ à Unipolis (barquette). Background sur poudre de KBr.

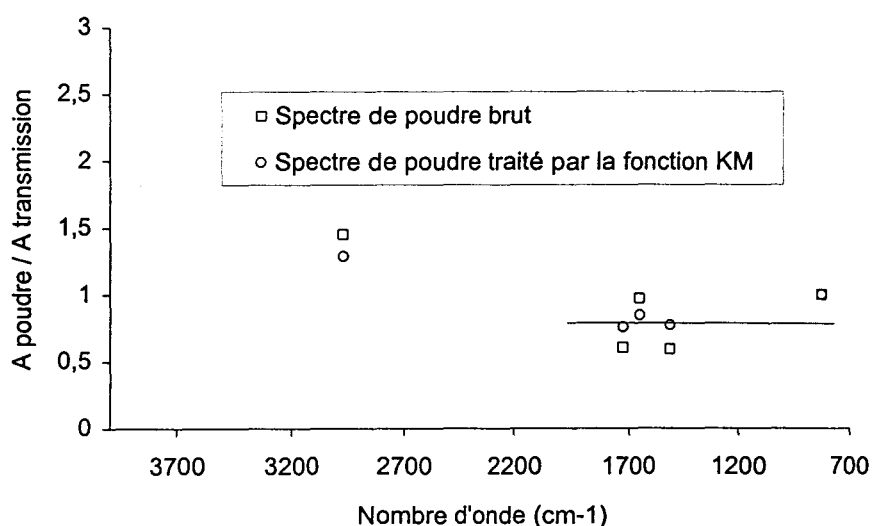


Spectre 6 : Analyse IRTF de poudre. Spectre traité par la loi de Kubelka Munk. Echantillon ayant reçu environ 50 kGy à Unipolis (barquette). Background sur poudre de KBr.

2.3.3.3 Comparaison entre l'analyse en poudre et en transmission

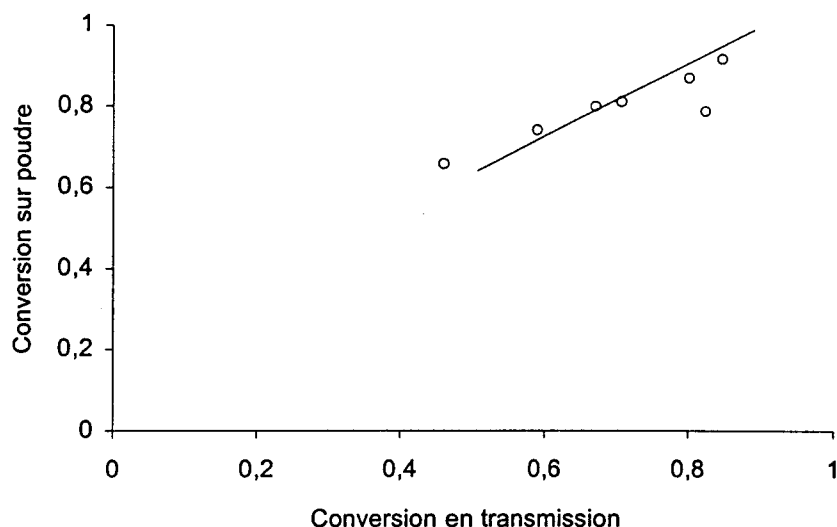
Nous avons enregistré les spectres en réflexion diffuse de poudre issue de films de résine polymérisés sous le générateur Electro Curtain afin de comparer nos résultats à ceux obtenus en transmission lors de la réalisation des cinétiques de polymérisation pour les études précédentes. Nous avons présenté sur le graphe suivant le rapport entre la hauteur de certains pics d'absorbance constante dans un spectre de poudre et dans un spectre de transmission, le

tout étant normalisé. Les résultats obtenus sont présentés sur le Graphe 11 suivant. L'obtention d'un rapport proche de 1, mais surtout le plus constant possible quelle que soit la longueur d'onde montre la validité de la méthode mise en œuvre. On observe également que le traitement mathématique permet d'obtenir des spectres de tracé plus proche des spectres de transmission. Nous constatons pourtant que les spectres de poudres sont légèrement distordus sur la gamme de longueur d'onde d'analyse. Ce phénomène confirme la nécessité du choix d'un pic étalon proche du pic d'absorbance utilisé pour la mesure de la conversion afin de réduire toute erreur lors de la comparaison de mesures de conversion effectuées respectivement sur des échantillons pulvérulents ou sur des films minces.



*Graphe 11 : Mesure du rapport des absorbances d'un spectre de poudre et d'un spectre obtenu en transmission pour la polymérisation de films minces (10 en transmission et 100 microns pour la poudre).
Spectre de poudre traité mathématiquement ou non, conversion voisine de 75 %.*

Afin de valider notre méthode sur une large gamme de conversion, nous avons choisi d'étudier des films polymérisés à un débit de dose de 190 kGy.s^{-1} , à des vitesses de convoyeur faibles. Ce choix nous permet de travailler dans une gamme de conversion large et de définir au mieux les limites des méthodes que nous mettons en œuvre. Le Graphe 12 ci-dessous permet de comparer les mesures de conversion que nous avons obtenues avec chacune des méthodes d'analyse : analyse de poudres et analyse en transmission.



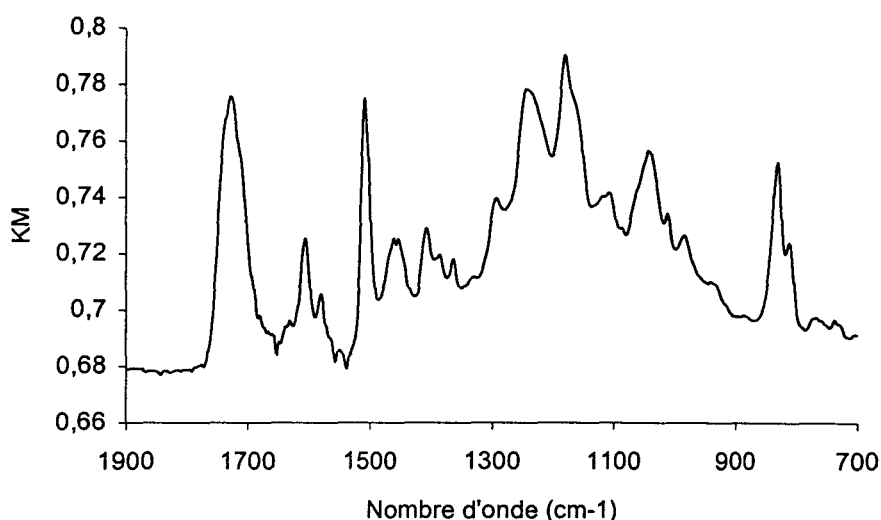
Graph 12 : Taux de conversion obtenus par analyse de films minces (10 microns) en transmission et de films épais (100 microns) réduits en poudre polymérisés dans les mêmes conditions.

Résine EpAc. Générateur CB150. Débit de dose : 190 kGy.s^{-1} .

Nous observons une bonne corrélation entre les résultats obtenus en analyse de poudres et en transmission, ce qui nous permet de confirmer la validité de notre méthode. Les conversions obtenues d'après l'analyse de poudres sont légèrement supérieures. Cela peut être la conséquence de la méthode d'analyse utilisée ou plus vraisemblablement de différences d'effet thermique entre un film de 10 microns polymérisé sur face NaCl pour l'analyse en transmission ou de 100 microns polymérisé sur plaque de verre pour l'obtention de poudre. Nous pouvons également penser que le film de 10 microns est plus sensible à l'inhibition par l'oxygène que le film épais, ce qui pourrait également expliquer les différences observées. On remarque toutefois que les résultats sont d'autant meilleurs que la résine présente un taux de conversion élevé. Cette technique, tout à fait reproductible et précise sera donc celle utilisée pour l'analyse des matériaux massifs polymérisés dans l'installation industrielle.

2.3.3.4 Analyse de composites

La méthode appliquée à la résine pure n'est plus efficace. En effet, la proportion de fibres étant importante, la dilution du composite dans le KBr n'est plus envisageable, le rapport signal/bruit devenant trop faible. Nous travaillons donc avec la poudre de composite seule. La présence de petites particules de fibres de carbone se révèle parfois gênante. L'analyse de composite nécessite donc un grand nombre de mesures, mais se révèle tout à fait possible et donne des résultats reproductibles. (moyenne sur 10 mesures représentatives, écart type 5 %).

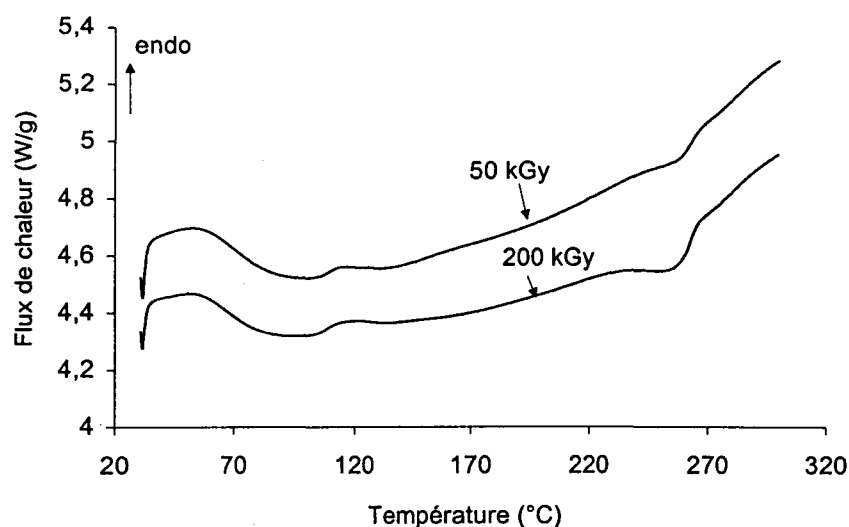


*Spectre 7 : Analyse IRTF de composite. Spectre traité par la loi de Kubelka Munk
Echantillon ayant reçu environ 50 kGy à Unipolis. Background sur poudre de KBr.*

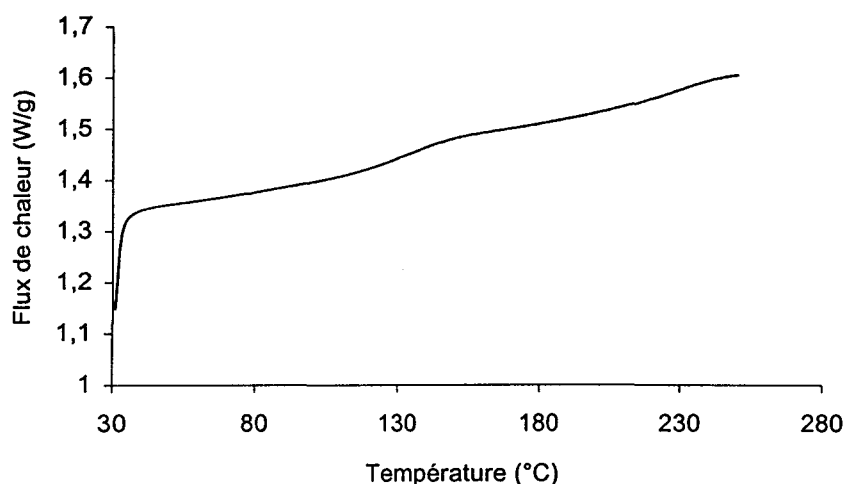
Finalement, les techniques expérimentales pour la mesure de la conversion des fonctions acrylates lors de la polymérisation de la résine EpAc étant précisées, nous avons détaillé dans le paragraphe suivant l'analyse calorimétrique de films de résine polymérisés.

3 ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

L'analyse enthalpique différentielle permet d'accéder à la T_g du matériau et éventuellement à la conversion des fonctions réactives (79). Une limite de cette méthode pour la mesure de l'avancement de la polymérisation est la conversion incomplète de notre formulation lors d'une analyse DSC. La chaleur de polymérisation équivalent à un taux de conversion de 100 % des fonctions réactives est donc impossible à déterminer par DSC uniquement. Une analyse supplémentaire, en spectroscopie infrarouge par exemple, est nécessaire pour une détermination absolue de l'avancement de la réaction. Nous présentons ci-dessous les thermogrammes obtenus pour un ou deux passages AED successifs.



Graph 13 : Thermogrammes DSC (10°C/min) d'échantillons (plaques de 1mm environ) de résine EpAc polymérisés à Unipolis (électrons, 500 Hz), doses reçues de 50 et 200 kGy (premier passage DSC).



Graph 14: Thermogramme DSC (10°C/min) d'échantillons (plaques de 1mm environ) de résine EpAc polymérisés à Unipolis (électrons, 500 Hz), dose reçue de 50 kGy (deuxième passage DSC).

La DSC ne permet qu'une détection approchée de la température de transition vitreuse. Celle-ci peut rarement être déterminée au premier passage DSC. On observe bien un déplacement de la Tg vers les hautes températures lorsque la conversion des échantillons augmente, cependant, la détermination précise d'une valeur de Tg reste très difficile en raison de l'allure même des thermogrammes obtenus. Cette technique n'est donc pas à privilégier dans le cadre de l'étude de matériaux à haut Tg.

Elle ne permet pas non plus une détermination précise de la conversion des fonctions réactives. A partir d'un échantillon de résine non polymérisée, nous mesurons une enthalpie de polymérisation de 290 J/g environ. La conversion mesurée par spectroscopie infrarouge de l'échantillon ayant servi à l'analyse DSC n'étant pas de 100 %, nous avons estimé l'enthalpie totale de polymérisation à 300 J/g.

Nous détaillons dans le paragraphe suivant l'analyse mécanique du polymère élaboré.

4 ETUDE THERMOMECHANIQUE DE FILMS POLYMERISES

4.1 Introduction

Les propriétés mécaniques du matériau sont des caractéristiques essentielles qu'il faut maîtriser en vue de son utilisation en tant que matrice pour composites à hautes performances. L'évolution de l'état physique de la résine en cours de polymérisation exerce par ailleurs une influence considérable sur la cinétique que nous cherchons à modéliser. Une propriété particulièrement intéressante à déterminer est la température de transition vitreuse du système. La technique de l'analyse thermomécanique dynamique est donc celle qui a retenu notre attention. Nous présentons par conséquent dans le chapitre suivant le principe de ces essais, ainsi que le mode opératoire que nous avons mis en œuvre.

4.2 Caractéristiques viscoélastiques

Le comportement d'un solide soumis à une contrainte est intermédiaire entre deux situations extrêmes. Les solides "élastiques" donnent une réponse instantanée et totale à la sollicitation. Les solides "visqueux", donnant une réponse retardée, ne restituent pas intégralement l'énergie qui leur a été fournie. Les matériaux polymères sont des solides "viscoélastiques" et ont donc un comportement intermédiaire entre ces deux extrêmes. Pour définir le module d'un polymère, il est par conséquent nécessaire de tenir compte de deux termes : le module de conservation correspond à la partie élastique du polymère, alors que le module de perte correspond à sa partie visqueuse. Ces modules sont les parties réelles et imaginaires du module du polymère ($E^* = E' + iE''$).

4.3 Mode opératoire

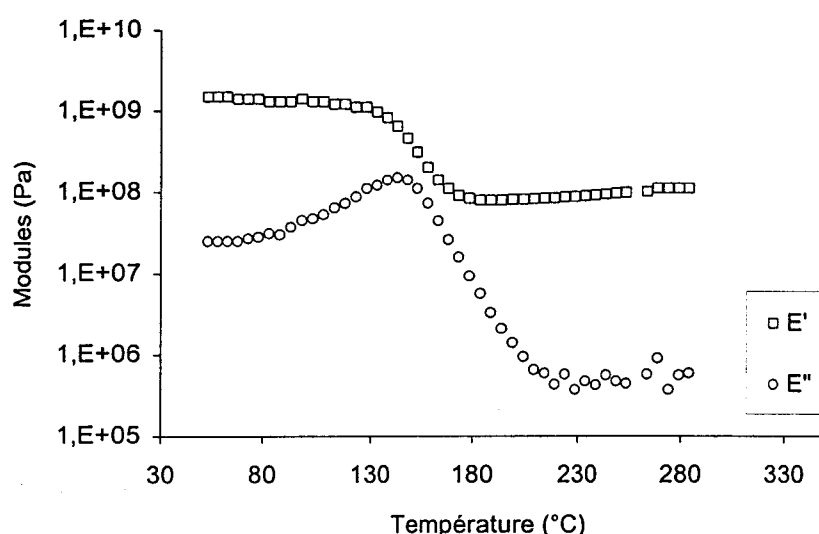
4.3.1 Préparation des échantillons

Des films de résine de 50 à 100 μm environ sont préparés au laboratoire suivant le protocole décrit dans paragraphe 7 concernant la mesure du taux de gel. Des éprouvettes rectangulaires

sont ensuite découpées, elle mesurent 5 mm de large et 3 cm de long. Ces dimensions sont régulières. L'épaisseur est variable d'un échantillon à l'autre. Elle est donc mesurée précisément et varie peu sur un même échantillon (+/-5%). Ces dimensions ont été définies en regard des caractéristiques de notre matériau, des plages de détection optimales de l'appareil de mesure et des épaisseurs polymérisables sur chaque générateur. Les échantillons polymérisés dans l'installation industrielle mesurent 2 mm d'épaisseur environ.

4.3.2 Conditions expérimentales

Nous utilisons pour ces essais un appareil de traction (Rheometrics Solid Analyser RSA II) qui nous permet de solliciter les films en traction à fréquence constante tout en faisant varier la température. Lors d'un essai, la contrainte appliquée au matériau est périodique : on observe la réponse du matériau à une petite déformation oscillante (dont la fréquence a été fixée à 1 Hz). Nous obtenons alors les variations des modules de conservation (E') et de perte (E'') du matériau en fonction de la température.



Graph 15 : Variation des modules de perte et de charge en fonction de la température.

DMTA, sollicitation en traction / compression, 1 Hz, vitesse de chauffe de 5°C/min.

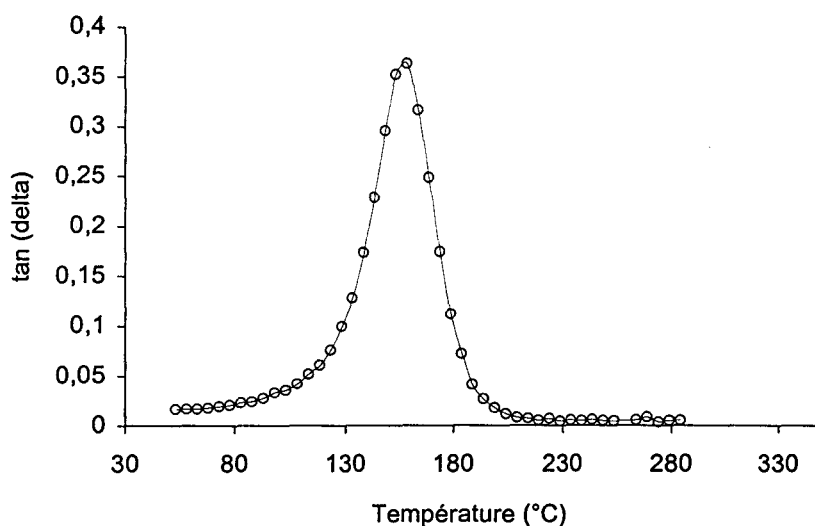
Film mince polymérisé sur le générateur CB150, débit de dose 190 kGy/s, dose absorbée de 120 kGy.

Nous observons un tracé classique, avec chute des modules associée au phénomène de transition vitreuse.

4.4 Analyse des résultats

4.4.1 Mesure de la température de transition vitreuse

Les matériaux polymères présentent des modifications importantes de leurs propriétés mécaniques lors de l'analyse en balayage de température. Le changement le plus important est dû à la transition vitreuse du matériau (149). Les données acquises peuvent donc être exploitées en calculant $\tan(\delta) = E''/E'$ (150).



Graph 16: Variation de $\tan(\delta)$ en fonction de la température.

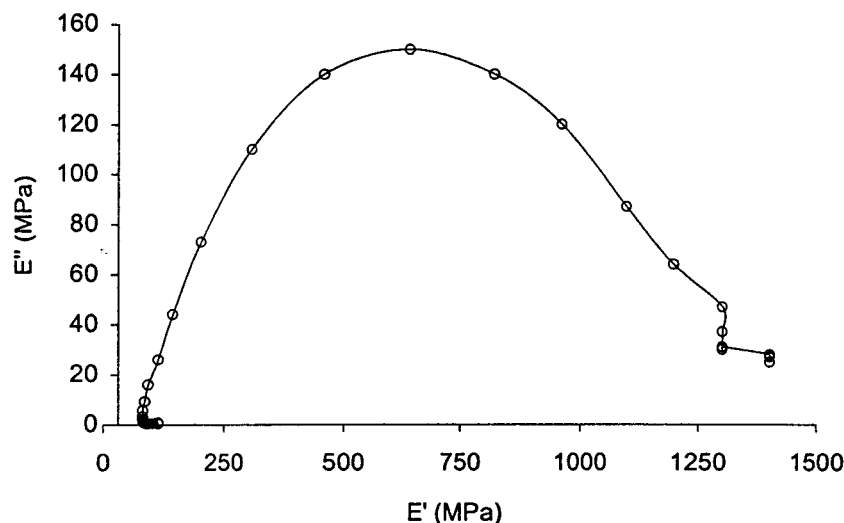
DMTA, sollicitation en traction / compression, 1 Hz, vitesse de chauffe de 5°C/min.

Film mince de résine EpAc. générateur CB150, débit de dose 190 kGy/s, Dose absorbée de 120 kGy.

Le maximum de la courbe de $\tan(\delta)$ correspond à la température de transition mécanique T_α . Cette température est associée au phénomène de transition vitreuse. En toute rigueur, il faut noter que le terme température de transition vitreuse est plutôt réservé à la transition thermodynamique observée par analyse calorimétrique. Les valeurs de T_g et de T_α peuvent parfois présenter des écart notables. Dans la suite de notre document, nous appellerons néanmoins la température de transition mécanique T_g . Nous retiendrons qu'il est particulièrement important de préciser la méthode utilisée pour mesurer une température de transition vitreuse étant donnée la diversité des méthodes. Des maxima relatifs de $\tan(\delta)$ sont révélateurs de relaxations secondaires et se produisent à température plus faible.

4.4.2 Caractérisation du réseau polymère

Les modules d'élasticité et de perte peuvent également être représentés dans un diagramme Cole-Cole. Il s'agit d'une représentation du module dans le plan complexe.



Graph 17 : Diagramme de Cole-Cole. DMTA, sollicitation en traction / compression, 1 Hz, vitesse de chauffe de 5°C/min. Film mince de résine EpAc, générateur CB150, débit de dose 190 kGy/s, Dose reçue de 120 kGy.

La description de la relaxation principale conduit à l'obtention d'une expression analytique du module complexe E^* dans laquelle chaque paramètre a une signification physique.

$$E^* = E_R + \frac{E_u - E_R}{1 + H(i\omega\tau)^{-h} + (i\omega\tau)^{-k}} \quad (25)$$

Dans cette équation E_u et E_R sont respectivement les modules à l'état relaxé ou non, τ est le temps de relaxation mécanique, H varie comme le volume spécifique, k est un paramètre de corrélation ($0 < k < 1$). Pour une température supérieure à T_g , k augmente avec la température. h est un indicateur de la structure du polymère : il est très sensible à la limitation de la déformation locale. Pour un système moléculaire amorphe h vaut 1 ; pour un système avec des nœuds de réticulation physique ou chimique, h est compris entre 0 et 1, et sa valeur diminue quand la densité d'enchevêtrements augmente. L'augmentation de la densité de nœuds physiques ou chimiques entraîne une diminution de l'amplitude de la relaxation mécanique. Celle-ci est appréciée par la formule suivante :

$$I_R = \frac{E_u - E_R}{E_R} \quad (26)$$

Où E_u et E_R sont respectivement les modules à l'état relaxé ou non.

Il est également possible de calculer la largeur de la distribution des temps de relaxation des molécules au sein du matériau. Celle-ci peut être approchée par le rapport entre la valeur maximale de $\tan(\delta)$ et la largeur à mi-hauteur de cette même relaxation. Dans le cas où le matériau présente un seul temps de relaxation, (cas d'un solide linéaire idéal), nous pouvons calculer :

$$\tan(\delta)_{Zener} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{E_u}{E_R}} \quad (27)$$

La largeur de la distribution des temps de relaxation est alors donnée par la formule suivante :

$$D = \frac{\tan(\delta)_{\max}}{\tan(\delta)_{Zener}} \quad (28)$$

Par ailleurs, la réticulation du polymère entraîne une augmentation du module E'_c (module de perte au plateau caoutchoutique). A partir de la mesure de ce module, nous pouvons accéder à la mesure de la masse entre nœuds de réticulation par la formule suivante :

$$G' = \frac{r_i^2}{r_f^2} \times \frac{\rho RT}{M_c} \times \left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right) \quad (29)$$

r_i^2/r_f^2 est le rapport du carré de la distance entre les bouts de chaîne de polymère dans l'échantillon et dans une chaîne dépliée (151). M_n est la masse de la chaîne, M_c est la masse entre nœuds de réticulation. En général $M_n \gg M_c$, ce qui permet une simplification de la formule. G' peut le plus souvent être estimé par $E'_c/3$ (152). Ceci nous conduit donc à utiliser la forme simplifiée suivante pour le calcul de la masse entre nœuds de réticulation.

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E'_c} \quad (30)$$

Un autre aspect très intéressant de la viscoélasticité est de permettre la mesure de la variation du module du matériau en fonction de la fréquence de sollicitation. Nous pouvons ensuite reconstituer des courbes maîtresses en effectuant cette expérience à différentes températures (principe d'équivalence temps température). La relation entre le module et la fréquence est alors du type suivant :

$$E' = E_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (31)$$

τ est le temps de relaxation des chaînes macromoléculaires, β est un paramètre directement relié à la largeur de la distribution des temps de relaxation qui caractérise l'hétérogénéité du matériau. Nous avons toujours $0 < \beta < 1$, et β est d'autant plus faible que le matériau est homogène.

L'ensemble de ces éléments nous donne les bases de l'analyse mécanique dynamique afin de pouvoir exploiter au mieux l'ensemble des données que nous allons collecter en ce qui concerne notre matériau. Nous présentons sur la page suivante un bilan des méthodes d'analyse possibles et retenues.

Les principales méthodes d'analyse étant bien explicitées, les trois chapitres suivants regroupent l'ensemble des données expérimentales acquises pour des conditions variées de traitement sous rayonnement.

En résumé...

Les principales méthodes d'analyse mises en œuvre pour l'étude des cinétiques de polymérisation réticulante sont :

- ✓ ***La spectroscopie infrarouge,***
- ✓ ***La mesure du taux de gel,***
- ✓ ***L'analyse enthalpique différentielle,***
- ✓ ***La résonance magnétique nucléaire,***
- ✓ ***La résonance paramagnétique électronique.***

Les propriétés du polymère élaboré sont mesurées par :

- ✓ ***Essais mécaniques à la rupture,***
- ✓ ***Analyse thermomécanique dynamique,***
- ✓ ***Détermination des propriétés d'usage.***

Dans notre cas, pour la mesure de l'avancement chimique de la réaction, nous avons particulièrement choisi les méthodes suivantes :

- ✓ ***L'analyse infrarouge en transmission sur films minces,***
- ✓ ***L'analyse infrarouge en réflexion diffuse de poudre échantillonnée à partir du matériau dans le cas d'objets massifs et de composites.***

Pour la mesure des propriétés mécaniques, nous avons retenu :

- ✓ ***L'analyse thermo-mécanique dynamique en traction / compression.***

III. ETUDE CINETIQUE SUR FILMS MINCES.

1 INTRODUCTION

Nous avons retenu de l'étude bibliographique accompagnant ce travail les différents facteurs susceptibles d'influencer les cinétiques de polymérisation des formulations acrylates suivants :

- La formulation des résines :

La nature du monomère (fonctionnalité, structure, présence d'hétéroatomes) et l'adjonction d'additifs divers conditionnent la réactivité des systèmes polymérisables, et donc les cinétiques de polymérisation. Cette influence s'exprime à la fois par des effets chimiques (réactivité intrinsèque), physico-chimiques et physiques (mobilité des espèces).

- Le mode d'amorçage :

En photochimie, la vitesse d'amorçage de la polymérisation varie avec la concentration et la nature du système amorceur, et avec l'intensité de la lampe. En chimie sous rayonnement, la quantité de centres actifs radicalaires créés pour une formulation donnée dépend uniquement du débit de dose du rayonnement incident.

- L'atmosphère :

La présence d'oxygène atmosphérique influence la cinétique de polymérisation de manière importante par son effet inhibiteur déjà mentionné, particulièrement lorsque l'on travaille à des vitesses d'amorçage faibles et lorsque l'on polymérise des films minces, présentant une grande surface de contact qui favorise les échanges gazeux avec l'atmosphère.

- La température :

Nous avons souligné dans le premier chapitre le rôle important que joue la température dans les polymérisations. En effet, la propagation de la polymérisation est activée thermiquement ; de plus, une élévation de température permet de reporter à des conversions supérieures le phénomène de vitrification qui limite la polymérisation.

Dans le cadre d'une étude cinétique, il est souhaitable de se placer dans des conditions expérimentales aussi simples que possible afin de découpler l'influence de chacun de ces phénomènes et de les étudier de manière indépendante. Ceci a conduit notre démarche pour appréhender la complexité des polymérisations sous rayonnement ionisant :

- Notre étude concerne une formulation unique, la vitesse d'amorçage dépend donc uniquement du débit de dose du rayonnement.

- Nous avons choisi de nous placer dans des conditions de polymérisation les plus proches possible de l'isotherme : l'étude cinétique a été menée sur de fins films de résine (10 microns) étalés sur un substrat inerte. Dans ce contexte, la polymérisation amorcée par un

faisceau de 175 kV se fait de manière uniforme dans l'épaisseur de l'échantillon, en limitant les élévations de température.

- Nous nous sommes affranchis de l'influence de l'oxygène de l'air, ceci soit en travaillant sous atmosphère d'azote, soit, lorsqu'il était impossible de se placer en atmosphère inerte, en déposant sur la résine un film de polyéthylène téréphtalate.

Ces conditions étant définies et invariantes, nous avons pu étudier successivement l'influence du débit de dose du rayonnement incident et de la température sur la cinétique de polymérisation. L'influence du fractionnement de la dose et de la nature pulsée du rayonnement a également pu être précisée. Les polymérisations ont été suivies par spectroscopie infrarouge suivant les méthodes décrites dans le chapitre II. L'étude bibliographique nous a montré que lors de polymérisations ultra-rapides, des films minces de résine réactive pouvaient présenter des échauffements non négligeables. Nous allons donc discuter de la nature isotherme des polymérisations sous rayonnement de la résine EpAc de manière rigoureuse dans le paragraphe suivant, avant d'engager une analyse cinétique détaillée.

2 ASPECT THERMIQUE DE LA POLYMERISATION SOUS RAYONNEMENT DE COUCHES MINCES

2.1 Introduction

Afin d'évaluer les températures maximales atteintes au cours de la polymérisation, nous avons effectué une simulation des profils thermiques obtenus dans le matériau traité sous forme de film. Dans ce chapitre, les polymérisations seront étudiées sur des films de résine déposés sur face NaCl pour en permettre l'analyse en spectroscopie infrarouge. Deux types d'expériences ont été menées :

- des polymérisations sous atmosphère inerte, à température initiale ambiante,
- des polymérisations sous film de polyéthylène téréphtalate (Pet), à température initiale variable. Ce film a dû être employé car la résine EpAc produit un effet de démouillage du substrat à température élevée, ce qui conduit à un mauvais état de surface de l'échantillon et à une épaisseur irrégulière.

La cinétique de polymérisation peut ensuite être reconstituée par incrémentation de doses faibles sur un même échantillon, où par dépôt de la dose en une seule fois sur différents échantillons. Ces conditions de polymérisation variables seront toutes abordées dans le cadre

de notre simulation des effets thermiques et explicitées chaque fois que nécessaire lors de notre étude cinétique.

2.2 Problématique

Nous avons vu précédemment que deux causes d'échauffement étaient à considérer lors de ces types de polymérisation : la chaleur du rayonnement et la chaleur de la polymérisation exothermique. Le calcul des champs de température s'obtient par la résolution de l'équation générale de la chaleur que l'on rappelle dans sa forme la plus générale :

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{\alpha C_p} \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} + \frac{\Delta H_0}{\alpha C_p} \frac{\partial \pi(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (32)$$

ρ est la masse volumique (kg.m^{-3}), $\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p}$ est appelé diffusivité thermique du matériau ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), λ est la conductivité thermique du matériau ($\text{W.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), C_p est sa capacité calorifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ΔH_0 est la chaleur de réaction totale (J.kg^{-1}), $\pi(x,t)$ donne le profil spatio-temporel de la conversion des fonctions acryliques.

Sous cette forme, l'équation de la chaleur ne présente pas de solution triviale. Il est donc nécessaire de définir précisément les conditions aux limites et d'effectuer certaines simplifications et hypothèses préalables.

2.3 Hypothèses et simplifications

2.3.1 Hypothèses

Les hypothèses de base posées pour simplifier et permettre la résolution de l'équation de la chaleur sont les suivantes :

- la surface de l'échantillon est grande en regard de son épaisseur, nous considérerons donc que les échanges de chaleur se produisent uniquement dans une direction normale à la surface du matériau. Les effets de bords seront négligés.
- Les valeurs de densité, conductivité, diffusivité et capacité calorifique sont considérées constantes au sein du matériau au cours de la polymérisation.
- La résistance thermique entre la résine et la face NaCl et entre la résine et le Pet est nulle.
- L'échantillon est d'épaisseur uniforme.
- Le mouvement de l'échantillon sous le faisceau (faisceau dont le profil est assimilé à un triangle isocèle), n'est pas pris en compte.

Toutes ces simplifications nous conduisent à représenter notre système réactif de la façon suivante :

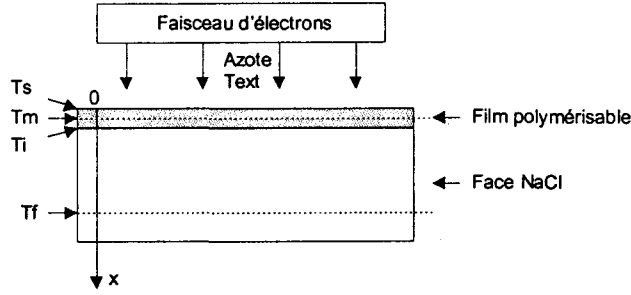


Schéma 2 : Représentation de la géométrie du système substrat / résine réactive polymérisant sous rayonnement ionisant, sous azote.

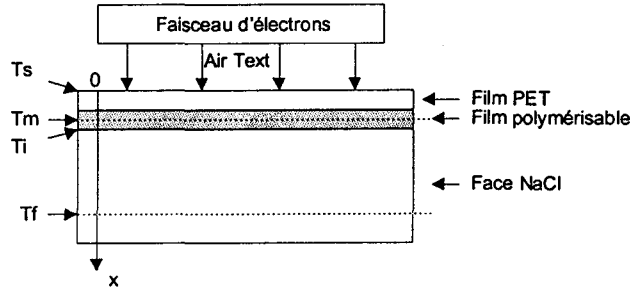


Schéma 3 : Représentation de la géométrie du système Pet / Résine réactive / Substrat polymérisant sous rayonnement ionisant, sous atmosphère quelconque, air ou azote.

En considérant l'ensemble de ces éléments, l'équation de la chaleur se simplifie pour donner la formule suivante :

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha(x)} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + \frac{1}{\alpha(x)C_p(x)} \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} + \frac{\Delta H_0(x)}{\alpha(x)C_p(x)} \frac{\partial \pi(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (33)$$

La dose absorbée par le matériau et la conversion des fonctions réactives sont exprimées en fonction de la profondeur (x) et du temps. Par ailleurs, nous avons exprimé la conductivité, la diffusivité, la capacité calorifique et la chaleur de polymérisation comme des fonctions de la profondeur. Ces grandeurs physiques dépendent uniquement du matériau considéré, et donc de la position dans l'espace (la définition de la géométrie du système permet l'établissement de ces fonctions simples, constantes par intervalles).

2.3.2 Conditions aux limites

2.3.2.1 Conditions initiales

Le système est à l'équilibre thermique avant la polymérisation. Cette condition initiale exprime la distribution spatiale des températures à l'origine des temps. En appelant $T(x, t)$ la température au point d'abscisse x au temps t , on a, quelle que soit l'abscisse x du point considéré $T(x,0) = \text{constante} = T_f$.

2.3.2.2 Conditions aux limites géométriques

Celles-ci traduisent la variation de la température ou de sa dérivée sur les frontières du corps étudié. Les conditions aux limites que nous avons retenues sont les suivantes :

• Sur la face supérieure : conditions de Fourier

Nous supposons que l'atmosphère (air ou azote) est à une température fixe et présente un coefficient de convection h pour l'échange entre le matériau et l'extérieur.

$$\left(\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{h}{\lambda(x=0)} (T_{ext} - T(0,t)) \quad (\text{axe } 0x \text{ orienté suivant Schéma 2}) \quad (34)$$

Lorsque l'irradiation est effectuée sous azote, le débit gazeux dans le tunnel d'irradiation est de 30 à 60 litres / min, et l'azote est diffusé par de petits orifices cylindriques (quelques mm²). Le débit gazeux est donc relativement important, cependant il est difficile d'évaluer la valeur du coefficient de convection h . Nous avons donc sous estimé les échanges thermiques et nous plaçons dans des conditions de convection naturelle ($h = 5 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$). Cette hypothèse permet également de continuer à traiter de manière identique les polymérisations sous azote ou sous film de Pet dans l'air.

• Sur la face inférieure :

Il semble naturel de considérer que la température est constante sur la face inférieure de la face NaCl (épaisseur de cette face : 8 mm). Cependant, la résolution numérique de ce problème exige l'utilisation d'une résolution spatiale élevée, de l'ordre du micron. La conduite de calculs avec une résolution telle sur une épaisseur de 8 mm serait extrêmement longue et inutile. Nous avons donc considéré la température constante et égale à T_f (température face) à une épaisseur fixe de NaCl. (voir le paragraphe "Résultats de la simulation", page 109)

2.4 Modélisation du dépôt de dose et de la conversion des fonctions réactives.

2.4.1 Irradiation continue

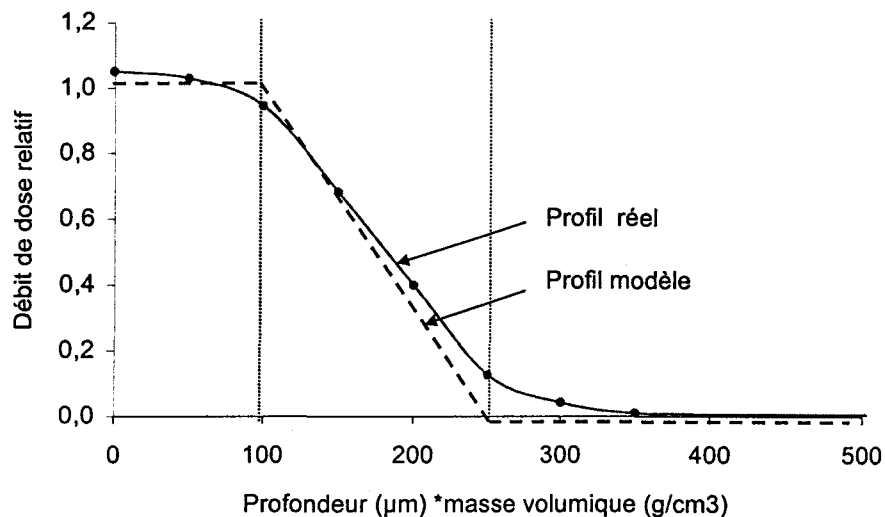
2.4.1.1 Profil de dose

Nous définissons le profil de distribution de la dose pour le générateur CB 150 opérant à 175 kV. A tension accélératrice constante, la dose déposée dans le matériau est fonction du débit de dose et de la durée d'irradiation. Le débit de dose du rayonnement étant constant dans le temps, cette fonction peut s'écrire de la manière suivante:

$$D(x, t) = \dot{D}(x) \times t \quad (35)$$

La variation du débit de dose dans la profondeur des matériaux dépend de leur densité. Le débit de dose en surface du matériau est constant pour une intensité de rayonnement donnée.

La fonction que nous avons retenue pour modéliser le profil de dose au sein du matériau au cours de l'irradiation est représentée sur le Graphe 18 suivant.



Graph 18 : Variation du débit de dose absorbée en fonction de la profondeur du matériau.

Générateur CB150 opérant à 175 kV.

Dans notre cas, la présence de deux ou trois matériaux de densité différente superposés a également été prise en compte.

2.4.1.2 Cinétique de polymérisation

Les cinétiques de polymérisation radioamorcées présentent souvent le même type de profil conversion / durée d'irradiation, composé d'une montée rapide puis d'un plateau. Pour mener nos calculs de champ de température, nous avons choisi de simuler les cinétiques de polymérisation par une équation tout à fait phénoménologique, mais présentant l'avantage

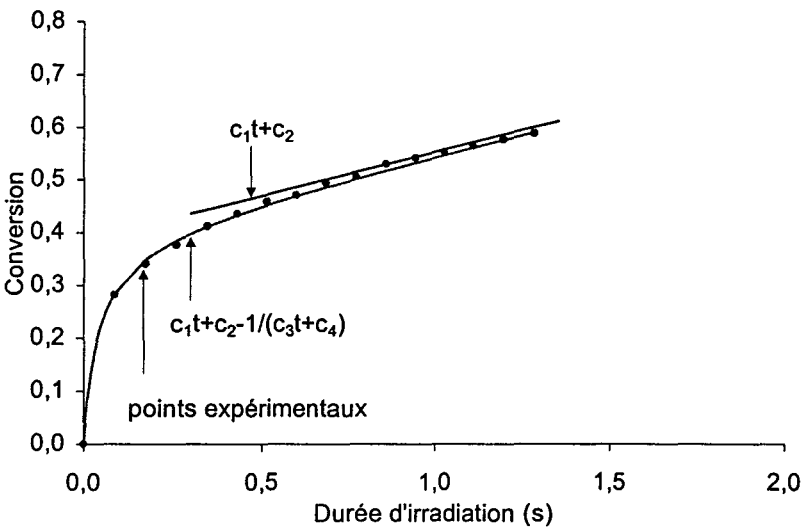
d’être simple, ajustable, et donc de permettre une utilisation du programme développé pour la résolution de l’équation de la chaleur dans de très nombreux cas. L’équation choisie revêt le formalisme suivant :

$$\pi(x,t) = c_1t + c_2 - \frac{1}{c_3t + c_4}$$

(36)

Dans la plupart des cas, nous avons $\pi(x,0) = 0$, donc $c_2=1/c_4$

Nous présentons un exemple de profil cinétique utilisé sur le Graphe 19. Les coefficients utilisés sont présentés dans le Tableau 17. Le calcul est réalisé pour un débit de dose de 110 kGy.s⁻¹, qui est une des plus fortes valeurs de débit de dose utilisé au laboratoire pour cette étude. Nous avons choisi de présenter les simulations thermiques dans ce cas afin de pouvoir encadrer les variations maximales de température lors de l’exposition au rayonnement.



Graphe 19 : Exemple de profil cinétique utilisé pour la modélisation des profils thermiques (courbe expérimentale obtenus par IRTF représentée par la symbolique discontinue et cinétique simulée en trait continu), générateur CB 150, débit de dose : 110kGy/s, résine EpAc polymérisée sous azote.

Débit de dose (kGy/s)	Coefficients utilisés dans la modélisation			
	c ₁	c ₂	c ₃	c ₄
110	0,157	0,4	60	2,50

Tableau 17 : Coefficients utilisés pour la modélisation de la cinétique de polymérisation de la résine EpAc. Polymérisation sous azote, générateur CB150, 110 kGy/s.

2.4.2 Reconstitution de cinétiques par incrémentation de dose

Nous avons exprimé dans le paragraphe précédent les équations traduisant l'évolution de la dose et de la conversion des fonctions acryliques en fonction de la durée d'irradiation. Cependant, lorsque les cinétiques sont reconstituées par incrémentation de doses sur un même échantillon, il est absolument nécessaire de prendre en compte la durée d'application de l'incrément de dose et l'évolution thermique des matériaux pendant le laps de temps écoulé entre l'application de chaque incrément de dose (ce temps, qui correspond à la manipulation, à l'acquisition d'un spectre infrarouge et au temps d'attente dans le sas d'inertage de l'accélérateur, est de l'ordre de 2 minutes). Nous avons donc considéré dans la modélisation une « durée » d'exposition aux électrons d'électrons (DI) et une période « à l'ombre » (DS) entre chaque passage sous le rideau. Les cinétiques de polymérisation s'expriment suivant la formulation précisée ci-dessous et les profils ont l'allure présentée sur le Graphe 20.

Pour $n(DI+DS) < t \leq n(DI+DS) + DI$:

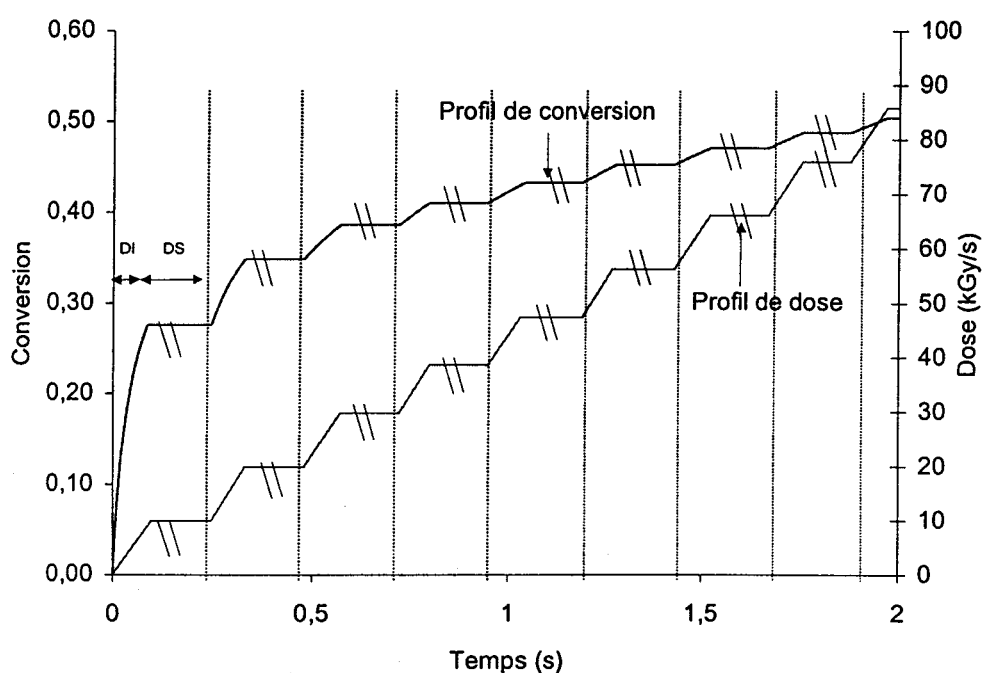
$$D(x,t) = D(x, t-n(DI+DS))$$

$$\pi(x,t) = \pi(x, t-n(DI+DS))$$

Pour $n(DI+DS) + DI < t \leq (n+1)(DI+DS)$:

$$D(x,t) = D(x, n(DI+DS) + DI)$$

$$\pi(x,t) = \pi(x, n(DI+DS) + DI)$$



Graphe 20 : Profil des fonctions $\pi(x, t)$ et $D(x,t)$ utilisées pour la simulation de l'évolution thermique lors des polymérisations reconstituées par incrémentation de faibles doses.

Débit de dose de 110 kGy.s^{-1} . Générateur CB 150. (Durée arbitraire de la valeur de DS sur le graphe).

2.5 Résultats de la simulation

2.5.1 Caractéristiques des matériaux

Le programme informatique ainsi créé permet de résoudre l'équation de la chaleur à partir des hypothèses décrites précédemment et des constantes physiques caractéristiques présentées dans le Tableau 18 suivant.

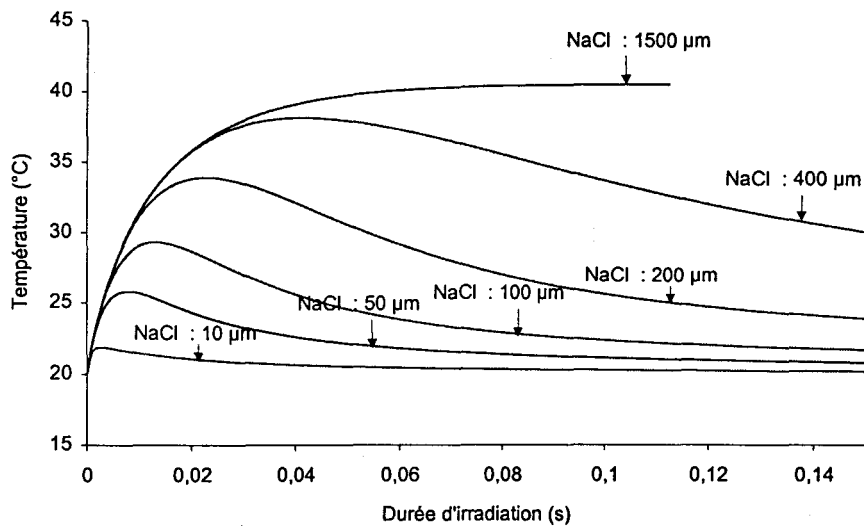
Milieu	ρ (g.cm ⁻³)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	α (m ² .s ⁻¹)	C_p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH_0 (J.g ⁻¹)	h (m ⁻² .K ⁻¹)
Atm. Gaz.	-	-	-	-	-	5
Pet	1,39	0,22	1,50 10 ⁻⁷	1,06	0	-
EpAc	1,15	0,24	1,74 10 ⁻⁷	1,2	300	-
NaCl	2,10	6,1	26,3 10 ⁻⁷	1,05	0	-

Tableau 18 : Caractéristiques thermiques des matériaux considérés.

La méthode de résolution de l'équation de la chaleur est présentée en Annexe 1.

2.5.2 Sans film de PET, sous azote

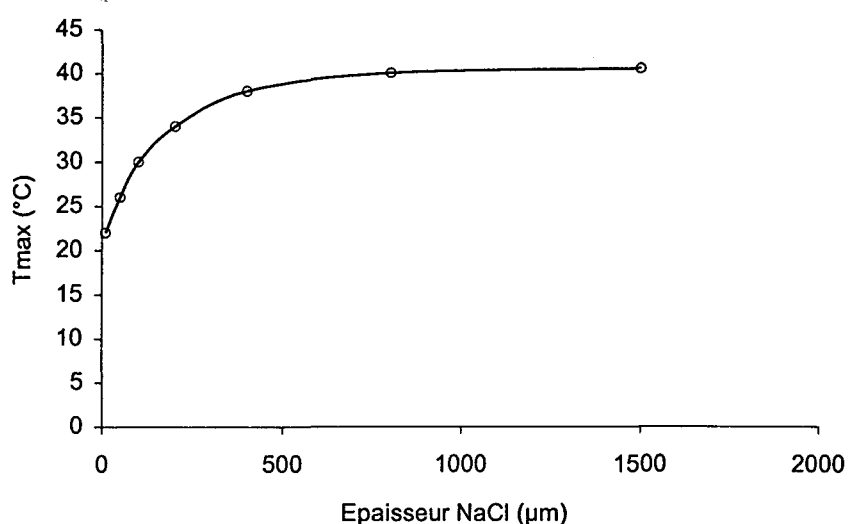
Nous avons cherché à définir la profondeur à laquelle nous pouvions considérer que la température initiale du système n'est pas perturbée par l'application du rayonnement et par l'exothermie de la réaction. Nous présentons sur le Graphe 21 les profils thermiques obtenus pour un film mince polymérisé sur une face NaCl sous azote en fonction de la profondeur à laquelle nous considérons que la température n'est plus influencée par le rayonnement.



Graphe 21 : Variation de la température calculée en surface d'un film de résine EpAc en fonction de la durée d'irradiation. La température est constante (T_0) à différentes profondeurs de la face de NaCl, générateur CB 150, débit de dose : 110kGy/s, résine EpAc polymérisée sous azote.

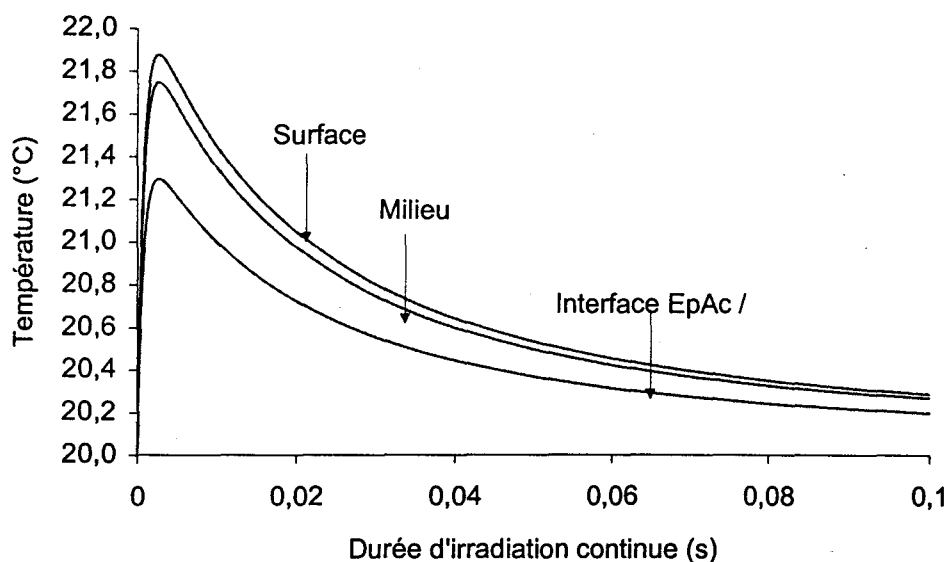
Nous avons considéré pour ce calcul la cinétique de polymérisation obtenue sous azote à 110 kGy.s⁻¹ présentée dans le paragraphe « Cinétique de polymérisation », page 106. Nous constatons donc que l'épaisseur à laquelle nous considérons que la température n'est pas perturbée dans la face a une grande importance à la fois sur la température maximale atteinte et sur l'allure de la cinétique.

Nous avons reporté sur le Graphe 22 la valeur de la température maximale calculée en surface du film de résine polymérisable en fonction de cette profondeur.

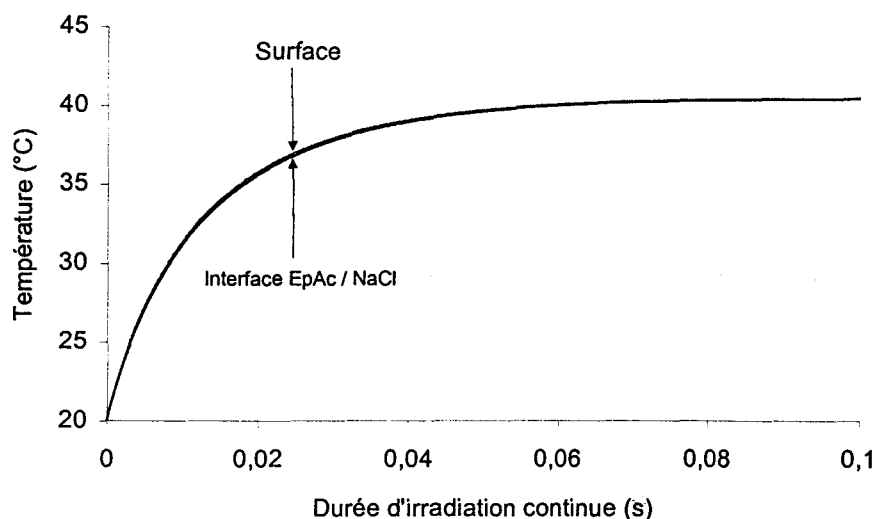


Graphe 22 : Influence de la profondeur à laquelle T n'est pas perturbée dans la face, résine EpAc, générateur CB150, débit de dose considéré : 110 kGy/s, polymérisation sous azote.

Nous obtenons donc une stabilisation de la température maximale calculée à partir de 800 μm. Cela assure la validité de notre méthode et montre qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer les calculs sur l'épaisseur totale du substrat. Nous avons donc décidé de fixer la température constante à une épaisseur de NaCl de 1500 microns pour la suite de nos travaux. Nous avons constaté également que les calculs peuvent mettre en évidence une certaine hétérogénéité de la température au sein du film de résine réactive. Dans le cas de la polymérisation sous azote, la température la plus chaude se trouve en surface du film. Cependant, même si un léger gradient de température (1°C) peut être observé dans les cas où l'on considère la température fixe à une épaisseur faible dans le substrat (Graphe 23), pour une épaisseur de NaCl de 1500 μm (valeur inférieure à l'épaisseur réelle de la face), cas représentatif des échanges de température réels, la température est quasiment uniforme au sein des films de résine (Graphe 24).



Graphe 23 : Profils thermiques dans un film de 10 μm de résine EpAc. $T = \text{constante}$ à une épaisseur de 10 μm dans la face NaCl, générateur CB150, débit de dose considéré : 110 kGy/s, polymérisation sous azote.

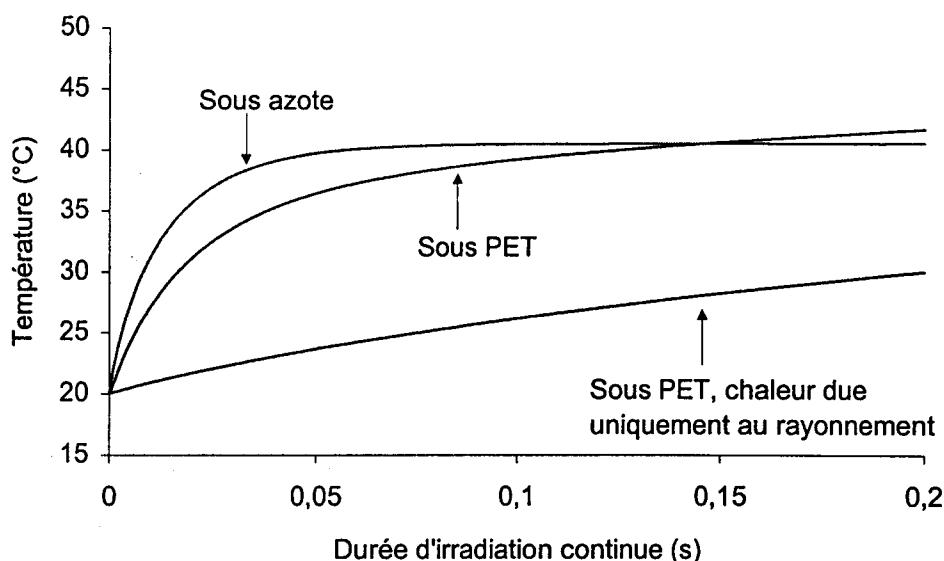


Graphe 24 : Profils thermiques dans un film de 1500 μm de résine EpAc. $T = \text{constante}$ à une épaisseur de 1500 μm dans la face NaCl, générateur CB150, débit de dose considéré : 110 kGy/s, polymérisation sous azote.

2.5.3 Sous film de Pet

Nous présentons sur le Graphe 25 les profils thermiques obtenus pour un film de résine EpAc polymérisant sous azote ou sous film de Pet à titre de comparaison. Nous remarquons que la présence d'un film de Pet implique un échauffement moins rapide mais que les températures atteintes sont peu différentes pour une même cinétique suivant le système mis en œuvre. Nous

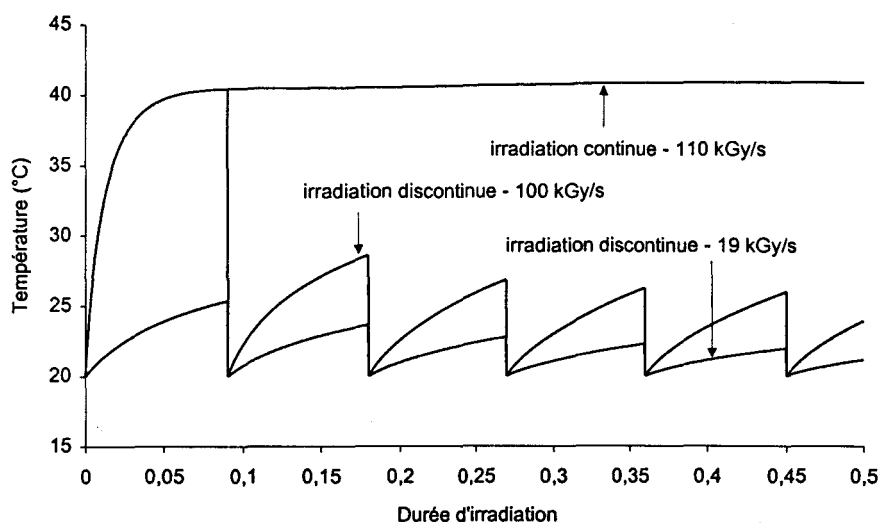
avons également tracé sur ce graphe la contribution thermique due uniquement à l'absorption de la dose de rayonnement dans le matériau. L'échauffement est donc principalement causé par l'exothermie de la réaction en début de polymérisation.



Graphe 25: Profils thermiques en surface d'un film de 10 μm , résine EpAc, $T = \text{constante} = T_{\text{initiale}}$ à une épaisseur de 1500 μm dans la face NaCl, générateur CB150, débit de dose considéré : 110 kGy/s.

2.5.4 Application fractionnée de la dose.

Les suivis cinétiques que nous effectuons sont cependant souvent réalisés par accumulation de faibles incréments de dose de rayonnement sur le même échantillon, avec un refroidissement du matériau entre chaque irradiation. Dans ce cas, la valeur de l'incrément de dose appliqué peut avoir une grande influence sur la température maximale atteinte. Nous présentons sur le Graphe 26 les profils thermiques obtenus pour une polymérisation modèle continue ou effectuée par addition d'incrément de faibles valeurs. Dans le cas de la cinétique reconstituée par accumulation de dose, nous avons occulté la cinétique de refroidissement de l'échantillon entre chaque passage sous le rideau d'électrons du générateur CB150 pour des questions d'échelle. Nous avons préalablement vérifié que la température de l'échantillon revenait à la température ambiante entre deux passages sous rayonnement (temps nécessaire à l'acquisition d'un spectre infrarouge).



Graph 26 : Profils thermiques dans un film de 10 μm de résine EpAc sous azote, $T = \text{constante}$ à une épaisseur de 1500 μm dans la face NaCl, générateur CB150, débit de dose considéré : 19 et 110 kGy/s .

Pour certaines conditions expérimentales, nous prévoyons donc par le calcul des échauffements qui ne peuvent être négligés dans le cadre d'une étude cinétique fine. Pour d'autres conditions de polymérisation (dose, débit et incréments de dose), les échauffements peuvent se révéler minimes (Graph 26).

2.5.5 Conclusion

Tout d'abord, il est important de noter que lors de l'irradiation fractionnée de films minces sous le rideau d'électrons du générateur CB150, la principale source de chaleur est l'exothermie de la réaction de polymérisation. Nous calculons des élévations de température variant de +7 à +20 $^{\circ}\text{C}$ lors de la polymérisation sous azote de la résine à des débits de dose compris entre 19 et 110 kGy.s^{-1} . Cet échauffement maximal est atteint dès le premier passage lorsque la dose est fractionnée. Lors des passages suivants, l'élévation de température est limitée (7 $^{\circ}\text{C}$ au maximum).

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons l'étude cinétique pour des polymérisations amorcées par le générateur CB150. Nous considérerons alors que les élévations de température sont suffisamment faibles et limitées dans le temps pour ne pas avoir d'influence majeure sur la polymérisation. Cette approche sera discutée à nouveau lorsque toutes les données expérimentales auront été exposées.

3 POLYMERISATION SOUS LE RIDEAU D'ELECTRONS DU GENERATEUR ELECTRO CURTAIN CB150

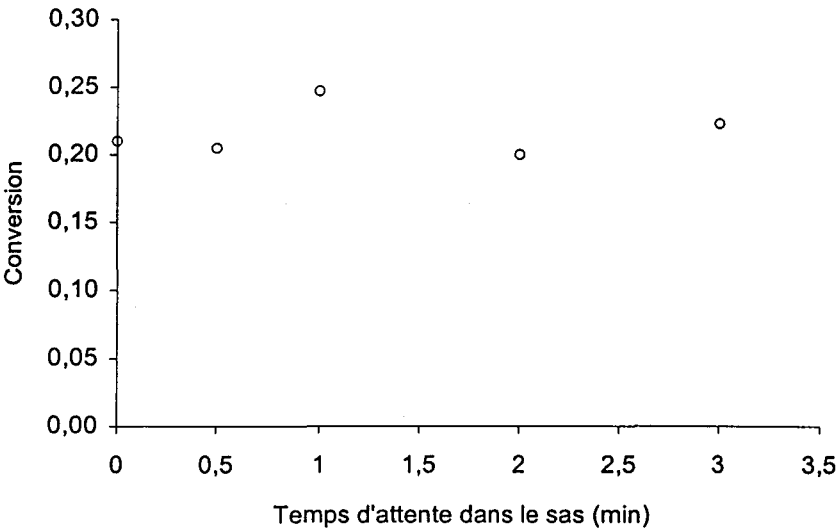
3.1 A température ambiante, sous azote

3.1.1 Méthode de reconstitution des cinétiques

Les échantillons sont des films minces de résine déposée sur face NaCl dont la préparation a été détaillée dans le Chapitre II.

3.1.1.1 Influence de l'atmosphère d'azote dans la chambre d'irradiation.

Lors de nos irradiations, l'échantillon est d'abord placé dans un sas où peut circuler un courant d'azote, puis passe sur commande sous le faisceau d'électrons. Nous avons effectué une série d'essais afin d'observer l'influence de la durée de séjour sous azote sur l'inhibition éventuelle de la réaction par l'oxygène. Pour cela, nous avons appliqué une dose de 3,6 kGy à divers échantillons maintenus dans le sas d'entrée sous azote pour des durées allant de 0 à 3 minutes. Les différents taux de conversion π obtenus sont présentés sur le Graphe 27.



Graphe 27 : Influence de la durée de séjour sous azote sur la polymérisation sous faisceau d'électrons de la résine EpAc. Générateur Electro Curtain CB 150, dose reçue : 3,6 kGy, débit de dose de 37 kGy/s.

A titre d'exemple, nous avons calculé à partir de la loi de Fick les concentrations en oxygène dans un film de polymère acrylate en fonction de la durée de séjour en atmosphère d'azote (concentration en oxygène de 100 ppm).

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2}$$

avec $[O_2]_{t=0} = S \times P_{O_2}$

(37)

Dans cette équation, D est le coefficient de diffusion (cm²/s) et S est la solubilité (cm³. cm⁻³.Pa⁻¹), P_{O₂} est la pression en oxygène dans l’atmosphère ambiante.

Le calcul effectué donne, à partir des données caractéristiques présentées dans le Tableau 19, les résultats décrits dans le Tableau 20 (153).

Poly(éthylméthacrylate) – T=25°C*	
D	0,106 10 ⁻⁶ cm ² /s
S	0,839 10 ⁻⁶ cm ³ /cm ³ .Pa

Tableau 19 : Valeurs de diffusivité et de solubilité de l’oxygène dans le poly(méthacrylate d’éthyle).

* : Cette température est légèrement inférieure à la Tg du matériau.

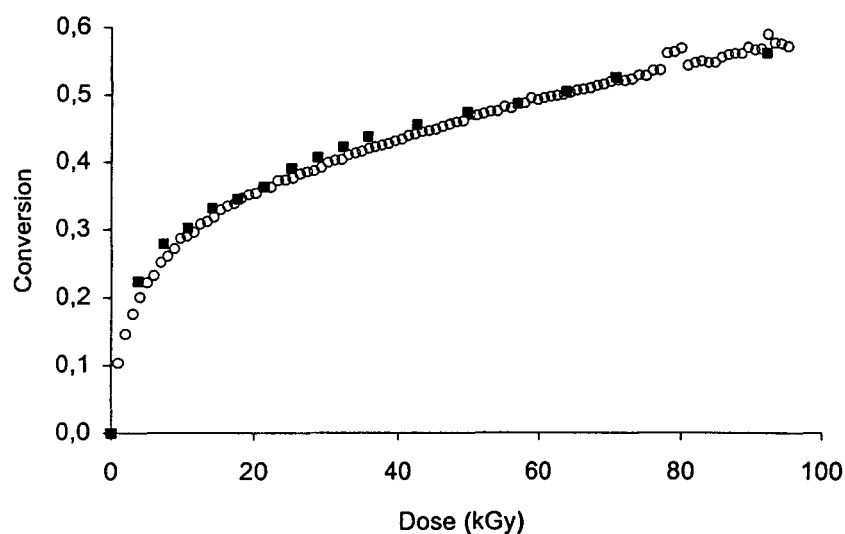
Durée de séjour sous azote (min)	[O ₂] (mol/l)
0	0,01678
0,5	0,0092
1	0,0074
2	0,0038
4	0,001

Tableau 20: Concentration moyenne en oxygène dans un film de poly(méthacrylate d’éthyle)
placé en atmosphère inerte pendant une durée variable

La quantité d’oxygène dissous dans le film diminue rapidement. Cependant, expérimentalement, nous constatons que la durée de l’attente sous inertage à l’azote ne semble pas avoir de grande influence sur la conversion de la résine EpAc dans les conditions d’irradiation choisies. Pour la suite de nos essais et dans le but de nous affranchir des incertitudes liées à la présence de quantités non maîtrisées d’oxygène, nous avons choisi de travailler en appliquant un temps d’attente dans le sas d’entrée de 1 minute pour chaque traitement sous rayonnement.

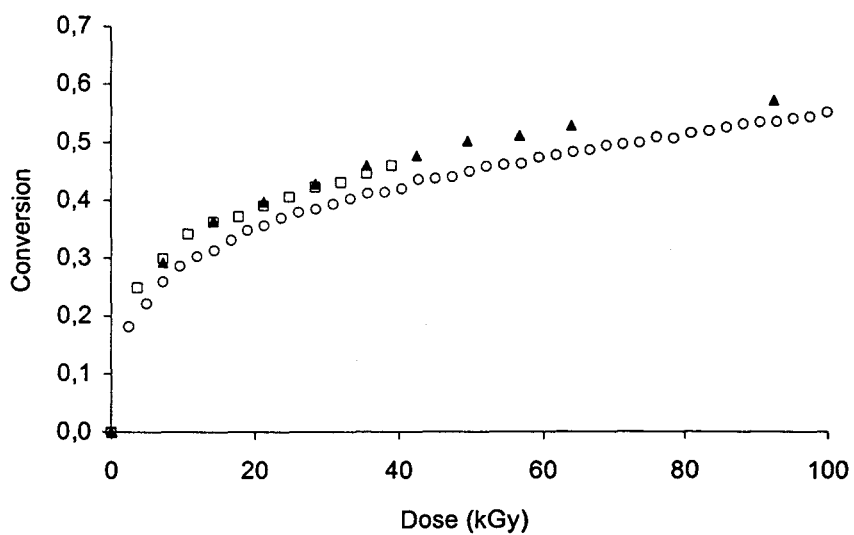
3.1.1.2 Additivité des conversions obtenues par incrémentation.

Le suivi cinétique des polymérisations photo-induites est notamment réalisé par mesure en spectrométrie infrarouge en temps réel (RTIR), suivant une méthodologie mise en place par Decker (76). Cette technique permet d'obtenir des résultats précis et a conduit à des analyses fines de la réactivité de nombreuses formulations (154). Elle n'est pas applicable avec la plupart des accélérateurs d'électrons - dont le générateur CB150 - en raison de la confinement des chambres d'irradiations. Au laboratoire, une technique de reconstitution des cinétiques de polymérisation par incrémentation de faibles doses de rayonnement a donc été développée (147). Nous avons vérifié la validité de cette approche sur notre formulation. Dans cette optique, nous avons réalisé des suivis cinétiques de la réaction de polymérisation en travaillant à débit de dose variable (19, 37, 75, 110 kGy.s^{-1}) et en appliquant des incréments de dose variables (Graphe 28, Graphe 29 et Graphe 30).



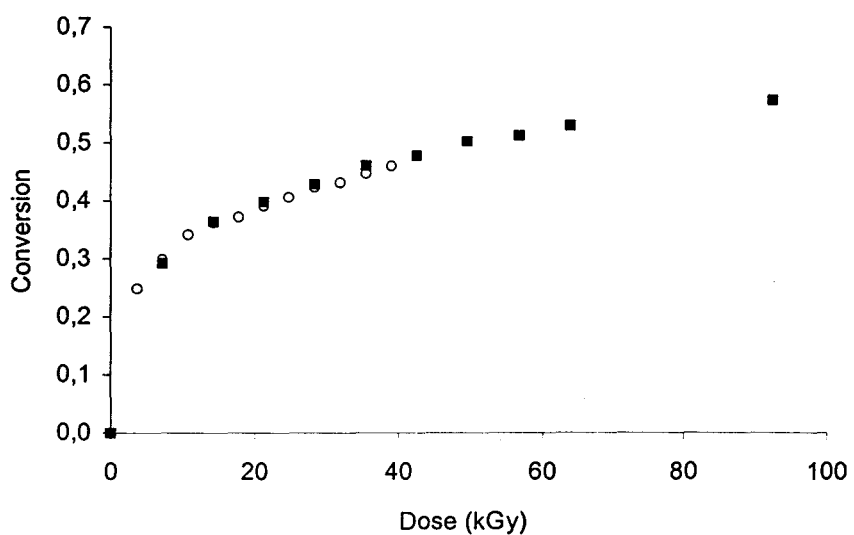
Graphe 28 : Polymérisation de la résine EpAc.

Générateur CB150, incréments de dose variables, Débit de dose : 19 kGy/s .



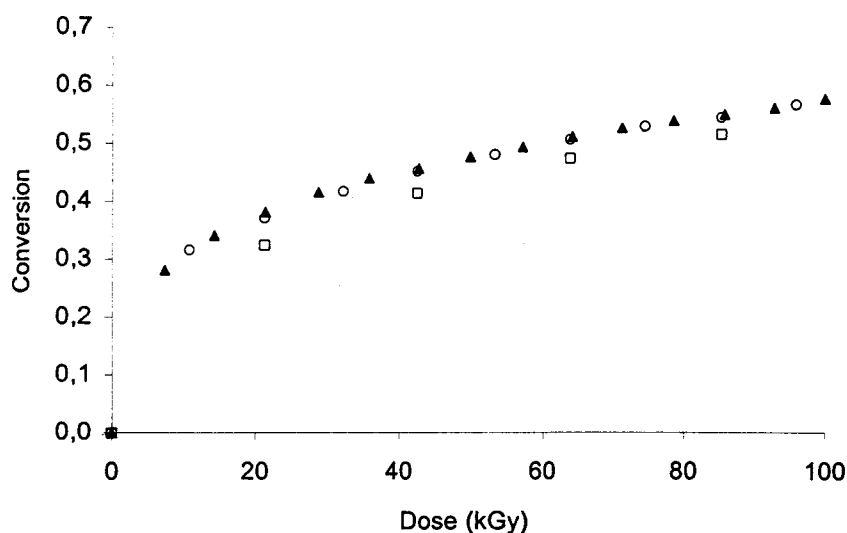
Graphe 29: Polymérisation de la résine EpAc.

Générateur CB150, incréments de dose variables, Débit de dose : 37 kGy/s.



Graphe 30 : Polymérisation de la résine EpAc.

Générateur CB150, incréments de dose variables, Débit de dose : 75 kGy/s.



Graphe 31 : Polymérisation de la résine EpAc.

Générateur CB150, incréments de dose variables, Débit de dose : 110 kGy/s.

Nous constatons qu'à débit de dose constant, les conversions obtenues pour divers incréments se superposent assez bien. Ceci est vérifié à un débit de dose de 19 kGy.s^{-1} . Nous montrons ainsi que cette méthode permet de reconstituer la courbe réelle (conversion = $f(\text{dose})$) avec une bonne résolution. Les valeurs obtenues pour des incréments de 3,6 et 7,1 kGy à un débit de dose de 37 kGy.s^{-1} et des incréments de 7,1 et 11 kGy à un débit de dose de 110 kGy.s^{-1} sont également bien superposables. Un léger décalage entre les courbes tracées avec différents incréments est parfois observé (Graphe 29, Graphe 31). Une erreur sur la vitesse de défilement qui contrôle la valeur de l'incrément de dose appliqué pourrait éventuellement expliquer ce phénomène, particulièrement lorsque l'on se trouve dans les limites d'utilisation de l'appareil (vitesse élevée, de l'ordre de 60 m/min). Nous constatons également que des séries effectués à des intervalles de temps très espacés dans le temps (quelques mois) peuvent présenter des décalages liés à l'état de l'appareil (valeur du courant de fuite, état du convoyeur, changement de la cathode...). Cela suggère de grouper et de multiplier les essais pour s'affranchir d'éventuels aléas expérimentaux et de contrôler simultanément par dosimétrie la valeur de l'incrément effectif. Ces précautions permettent d'écarter toute erreur due à la non linéarité des variations réelles d'un paramètre de la machine (courant, vitesse de défilement).

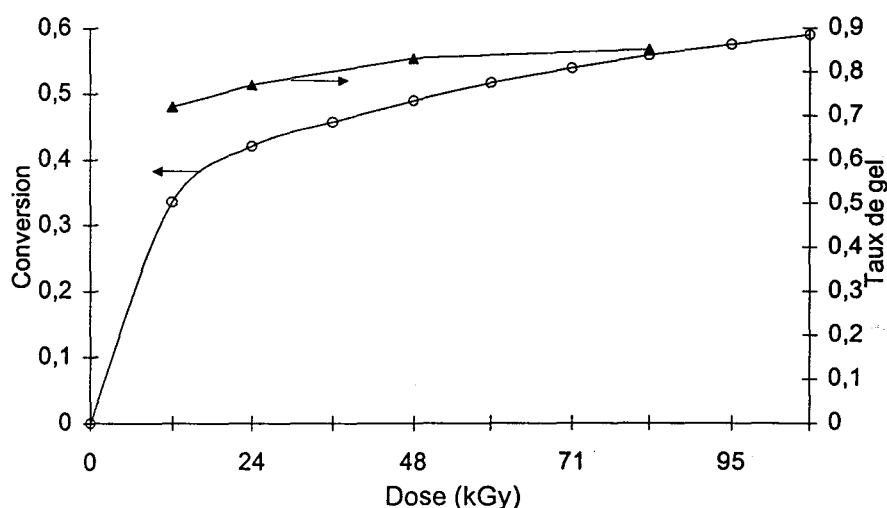
La méthode de reconstitution des cinétiques de polymérisation par application de doses minimales sur un même échantillon est donc tout à fait applicable à notre système. Nous

n'observons pas d'effets thermiques ou de post polymérisation notables qui pourraient induire des différences entre les cinétiques effectuées avec des incréments de dose différents.

3.1.2 .Taux de conversion à forte dose.

Le taux de conversion π obtenu par mesure de la disparition de la bande à 810 cm^{-1} n'est pas très élevé ($\pi = 0,76$: conversion pour une dose de 350 kGy). Pourtant, les mesures de taux de gel montrent également que nous obtenons un réseau tridimensionnel dès les faibles doses (Graphe 32). Nous n'avons pas cherché à obtenir avec précision la courbe décrivant Fg en fonction de la dose de polymérisation. Nous constatons cependant qu'une fraction de gel de 70% et plus est obtenue pour des doses supérieures à 20 kGy . Saunders mentionne dans certains de ces travaux la coexistence de phénomènes de réticulation et de dégradation conduisant à une fraction de gel maximale stationnaire proche de 85 % (155).

Dans notre cas, nous observons une légère dérive positive de la fraction de gel avec la dose.



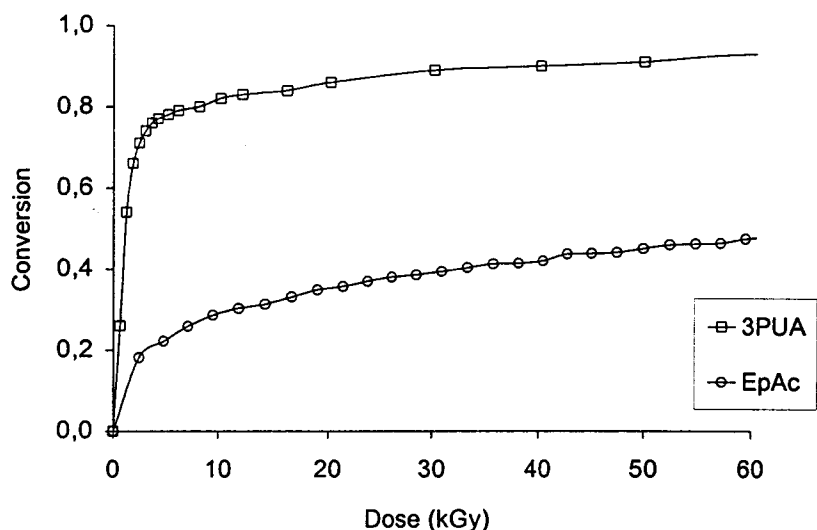
Graphe 32 : Mesure de la conversion par infrarouge et du taux de gel par extraction soxhlet.

Résine EpAc. Générateur CB 150 - Débit de dose de 190 kGy.s^{-1} .

La fraction de gel est donc élevée alors que la conversion des fonctions réactives est faible, comme le prévoient les divers modèles de la gélification pour des réactifs de fonctionnalité élevée. Ceci est assez différent des formulations acryliques couramment utilisées au laboratoire qui présentent des taux de conversion de 80 % pour des doses de polymérisation très faibles (5 kGy) et atteignent une conversion proche des 100 % (Graphe 33) (147).

La très nette différence de comportement entre la résine EpAc et une résine polyuréthane triacrylate diluée peut s'expliquer par leur grande différence en terme de transition vitreuse.

En, effet on note des températures de transition vitreuse respectives de 50°C et 60°C pour des conversions de 0,3 pour la résine EpAc et de 0,8 pour le polyuréthane acrylate. Le plafonnement de la conversion peut donc s'expliquer par la vitrification du milieu. Des résultats obtenus en photopolymérisation confirment également cette hypothèse (Annexe 4).



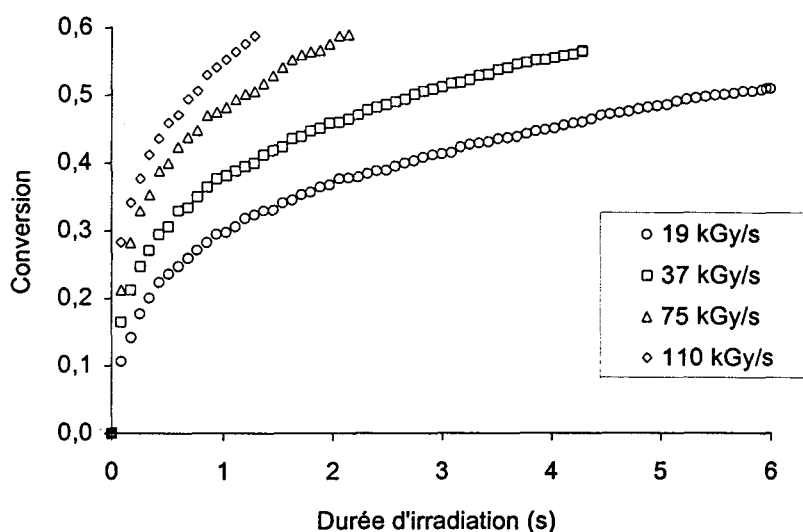
Graph 33: Comparaison des cinétiques de polymérisation de la résine EpAc et d'une résine polyuréthane triacrylate diluée. Générateur CB 150 - Débit de dose de 37 kGy.s⁻¹.

Finalement, la résine EpAc présente donc une conversion très limitée lorsque la conversion est effectuée à température ambiante. Cet aspect de la cinétique de polymérisation introduit l'importance du couplage température / température de transition vitreuse dans le système qui se solidifie et son influence sur les cinétiques de polymérisation.

Dans les pages suivantes, nous allons étudier la variation des cinétiques de polymérisation avec le débit de dose du rayonnement.

3.1.3 .Influence du débit de dose

Le débit de dose du rayonnement induisant le phénomène de polymérisation est un paramètre du traitement particulièrement important. Nous nous sommes intéressés à la variation de la vitesse de polymérisation en fonction du débit de dose au cours de la réaction pour confronter les résultats expérimentaux aux modèles. Nous cherchons en effet à vérifier la validité du modèle cinétique classique qui prévoit que cette vitesse est proportionnelle à la racine carrée du débit de dose du rayonnement incident. Cette approche a donné lieu à de nombreux travaux en ce qui concerne les monomères acryliques, qui sont les plus réactifs (156). Pour cela nous avons suivi la polymérisation de la résine à différents débits de dose (Graph 34).



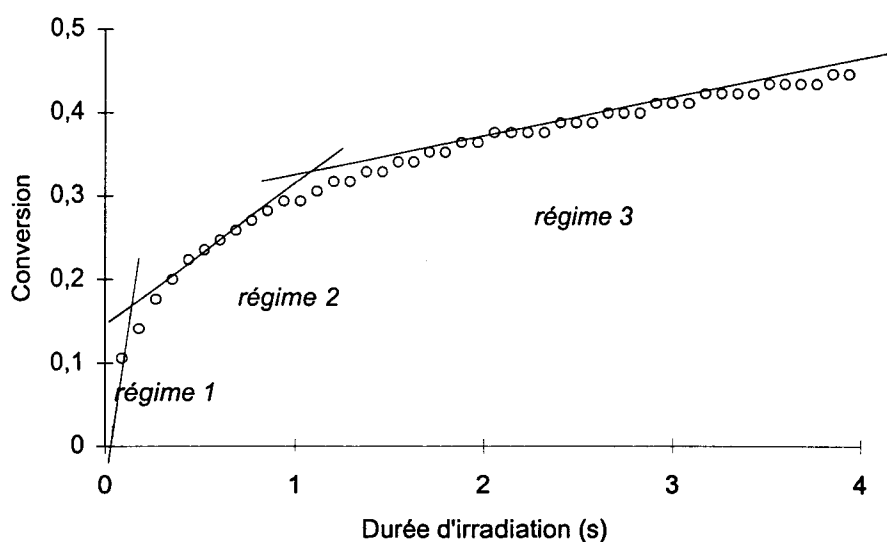
Graphe 34 : Influence du débit de dose sur la cinétique de polymérisation de la résine EpAc.

Générateur Electro Curtain CB 150, vitesse de convoyeur : 56 m/min.

A partir de ces essais, nous avons pu calculer la vitesse de polymérisation de la résine. Nous appelons $V_p(t)$ cette vitesse normalisée. Il s'agit de la pente à la courbe $\pi = f(t)$, tracée ci-dessus pour différents débits de dose.

$$V_p(t) = \frac{1}{[M]_0} \frac{d[M]}{dt} = \frac{d\pi}{dt} = \dot{D} \times \frac{d\pi}{dD} \quad (38)$$

Nos calculs ont été effectués à partir d'expériences réalisées à débit de dose variable et à vitesse de convoyeur maximale (56 m/min). L'incrément ΔD est donc minimal, la résolution du tracé est maximale. Nous avons pu au terme de ces essais mettre en évidence trois régimes cinétiques différents que nous présentons sur le Graphe 35 suivant :



Graph 35 : Définition des trois régimes cinétiques, résine EpAc.

Générateur Electro Curtain CB 150. Vitesse de convoyeur : 56 m/min. Débit de dose : 19 kGy/s.

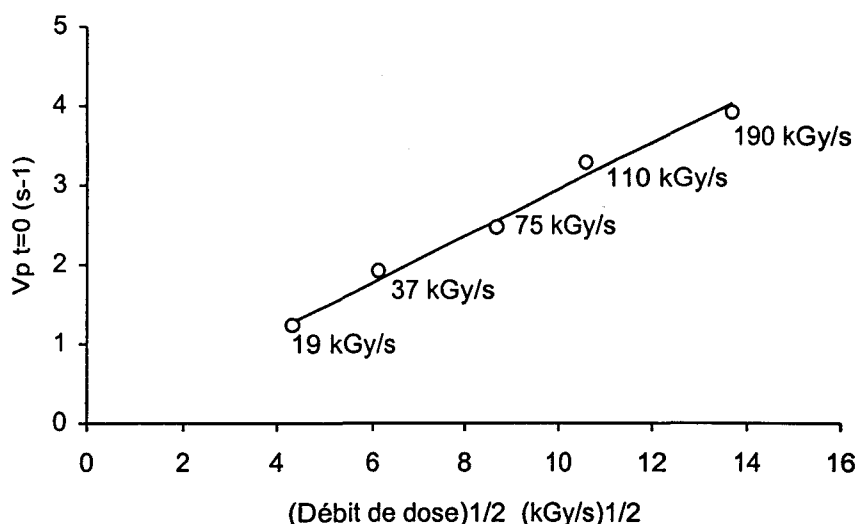
Nous avons détaillé les caractéristiques des trois régimes cinétiques ci-après.

• Premier régime cinétique : La vitesse de polymérisation obéit à la relation suivante :

$$V_p = k_1 \dot{D}^{1/2} \quad (39)$$

La vitesse de polymérisation est exprimée en s^{-1} , le débit de dose en $kGy.s^{-1}$, k_1 s'exprime en $kGy^{-1/2}.s^{-1/2}$.

Dans ce régime, la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la racine carrée du débit de dose, ce qui correspond à une réaction intervenant dans un milieu autorisant les terminaisons bimoléculaires. Ces conditions n'existent que dans les tous premiers instants de la polymérisation



Graph 36 : Vitesse initiale de polymérisation de la résine EpAc en fonction de la puissance $\frac{1}{2}$ du débit de dose appliqué. Générateur Electro Curtain CB 150. Vitesse de convoyeur : 56 m/min.

Nous avons en particulier à l'instant initial (Graph 36) :

$$V_p = 0,295 \times \dot{D}^{1/2} \quad (40)$$

Cette valeur $k_1 = 0,295 \text{ kGy}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ est obtenue avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,994$.

• Second régime cinétique: régime intermédiaire

La polymérisation se poursuit dans un milieu en cours de forte évolution physique. A tout instant, il semble que la vitesse de polymérisation soit approximativement proportionnelle au débit de dose.

$$V_p = k_2 \dot{D} \quad (41)$$

La vitesse de polymérisation est exprimée en s^{-1} , le débit de dose en $\text{kGy} \cdot \text{s}^{-1}$, k_1 s'exprime en kGy^{-1} .

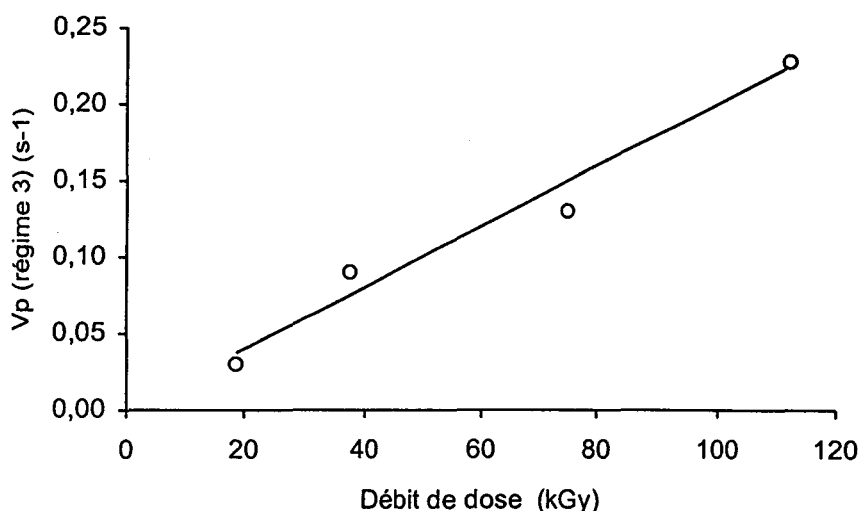
La constante de proportionnalité k_2 dépend des paramètres de la réaction (amorçage, propagation, terminaison monomoléculaire) et de la concentration en monomère. Il s'agit d'une phase de transition qu'il est difficile de représenter par un modèle simple. Le nombre limité de données expérimentales (transition sur quelques points de mesure) ne permet pas d'en faire une description sérieuse.

• Troisième régime : "polymérisation" en milieu vitreux.

En fin de polymérisation, la vitesse de polymérisation est proportionnelle au débit de dose (Graphe 37).

$$V_p = k_3 \dot{D} \quad (42)$$

La vitesse de polymérisation est exprimée en s^{-1} , le débit de dose en $kGy.s^{-1}$, k_3 s'exprime en kGy^{-1} .



Graphe 37 : Vitesse terminale de polymérisation de la résine EpAc en fonction du débit de dose appliqué.

Générateur Electro Curtain CB 150. Vitesse de convoyeur : 56 m/min.

Au premier abord, k_3 semble être indépendant de la concentration en monomère. Nous observons toutefois un amortissement de la réaction lorsque la dose de polymérisation augmente. A ce stade interviennent de nombreux paramètres complexes à prendre en compte (vitrification, amorçage en milieu vitreux, propagation, compétition éventuelle entre réaction de réticulation (par polymérisation ou par étape) et de scission).

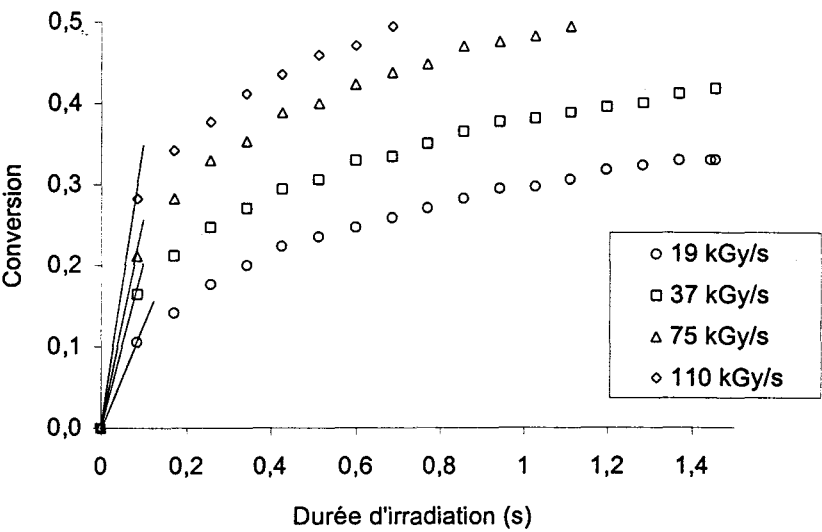
3.1.4 .Vitrification de la résine

3.1.4.1 Introduction

Le changement de régime cinétique lors de la polymérisation de la résine EpAc est dû à la vitrification du système réactionnel. Les domaines d'application des régimes cinétiques que nous avons définis sont donc déterminés par la température de transition vitreuse atteinte par le système, ou plus précisément par l'écart entre la température du milieu réactionnel et sa T_g .

3.1.4.2 Résultats

Nous allons examiner la fin du domaine d'application du premier régime cinétique. Nous n'observons plus, dès l'application du second incrément de dose une relation linéaire entre $V_p(t)$ et la racine carrée du débit de dose. Le système quitte donc le régime initial en raison de l'occurrence de terminaisons monomoléculaires aux environs de 0,1 s d'irradiation (Graphe 38).



Graph 38 : Influence du débit de dose sur le domaine d'application du régime 1
Résine EpAc. Générateur Electro Curtain CB 150, vitesse de convoyeur : 56 m/min.

Nous pouvons évaluer la température de transition vitreuse du système à cet instant (Voir Chapitre "Mécanique") et la comparer à la température maximale atteinte par le milieu lors de l'application du premier incrément de dose (Voir Annexe 2). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 21 suivant.

Débit de dose	Conversion fin 1 ^{er} régime	T _g fin 1 ^{er} régime	T _{max} atteinte 1 ^{er} régime	T _{max} - T _g
19	0,105	29	27	2
37	0,16	38	31	7
75	0,21	46	37	9
110	0,28	59	40	19

Tableau 21 : Valeurs des conversions, températures de réaction,
températures de transition vitreuse atteintes à la fin du premier régime cinétique.

Nous constatons que le changement de régime cinétique ne se produit pas pour une valeur de $(T - T_g)$ constante pour les différents débits de dose de rayonnement appliqués. Il semble que le changement de régime soit repoussé à des conversions supérieures lorsque le débit de dose du rayonnement augmente.

3.1.4.3 *Commentaires*

Une augmentation du débit de dose entraîne la création d'une quantité plus importante de sites d'amorçage de la réaction dès le début et permet d'atteindre une conversion plus élevée avant la vitrification du système. Un phénomène analogue est observé en photopolymérisation : la vitrification est observée à des conversions plus importantes lorsque l'on augmente la quantité d'amorceur, soit le nombre de sites d'amorçage de polymérisation (Annexe 4). De même, pour une polymérisation effectuée sous rayonnement gamma à température ambiante (l'échauffement thermique est très limité compte tenu de la nature extrêmement lente de ce mode d'amorçage des polymérisations), la vitrification se produit à conversion très faible : une conversion maximale de 30% environ est observée (Annexe 5). Dans ce cas, la conversion maximale atteinte est nettement inférieure à ce que l'on observe à température ambiante par un amorçage par des électrons.

Ce phénomène pourrait être expliqué par une influence du débit de dose sur la longueur de la chaîne cinétique. En effet, dans le cas simple de la formation d'un polymère linéaire, l'application d'un débit de dose plus élevé conduit à une longueur de chaîne plus faible, ce qui entraîne une vitrification plus lente. Cependant, dans le cas d'un monomère multifonctionnel, cette explication n'est plus pertinente.

Finalement, cet effet semble donc être à rapprocher du phénomène de contraction volumique des réseaux qui a été mis en évidence par Kloosterboer et Bowman (90, 92) dans le cadre de photopolymérisations réticulantes. Ceux-ci ont montré que la contraction du réseau était plus lente que la cinétique réactionnelle, ce qui conduit à un excès temporaire de volume libre. Nous pouvons donc penser que plus le débit de dose est élevé, plus la vitesse de polymérisation initiale est élevée, plus l'excès temporaire de volume libre est important, ce qui permet de repousser la vitrification du système à des conversions supérieures.

3.2 Influence de la température lors de la polymérisation sur le CB 150

3.2.1 Introduction

La réalisation de polymérisations isothermes à différentes températures sous le générateur CB150 a nécessité la réalisation d'un système autonome embarqué dans le générateur permettant le maintien des échantillons à température différente de l'ambiante, ainsi que la mesure de cette température. Cet aspect étant essentiel pour notre travail de modélisation, nous avons réalisé cet accessoire. Le système a été mis au point en regard des limites de notre installation (masse limitée, encombrement réduit, facilité d'utilisation, autonomie). Pour la partie thermique du dispositif, nous utilisons un bloc métallique usiné qui est placé au préalable en étuve afin d'atteindre la température voulue. Le métal sert de « réserve de chaleur ». Cet accessoire est présenté de manière détaillée en Annexe 3. Les températures « de travail » annoncées varient peu lors de l'expérience, l'influence de l'exothermie et les variations de température du bloc étant minimales.

3.2.1.1 Préparation des échantillons / film de Pet

En ce qui concerne la préparation des échantillons, nous n'avons pas pu garder la même méthode que précédemment (étalement de la résine EpAc sur face NaCl et irradiation sous azote). En effet, lorsque l'échantillon est mis dans l'étuve à température supérieure à 45°C, on observe une rétraction du film de résine qui présente alors un très mauvais état de surface. Nous obtenons alors des spectres IRTF de mauvaise qualité. Pour pallier ce problème, nous aurions pu ajouter un tensioactif dans notre formulation. Cette solution, que nous avons mis en œuvre avec un tensioactif fluoré (FC 430, 3M), est efficace ; cependant, il est souhaitable de ne pas modifier la composition du mélange réactif, afin de ne pas risquer de perturber les cinétiques de polymérisation. Nous avons donc préféré recouvrir la résine d'un fin film de polyéthylène téréphtalate (épaisseur de 10 microns) qui isole l'échantillon de l'atmosphère ambiante. L'acquisition d'un spectre infrarouge peut être effectuée directement (nous soustrayons un spectre infrarouge de Pet seul pour le traitement des résultats) ou en retirant délicatement le film de Pet. Les irradiations sont alors effectuées indifféremment sous atmosphère d'azote ou sous air.

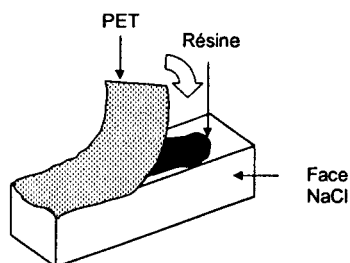
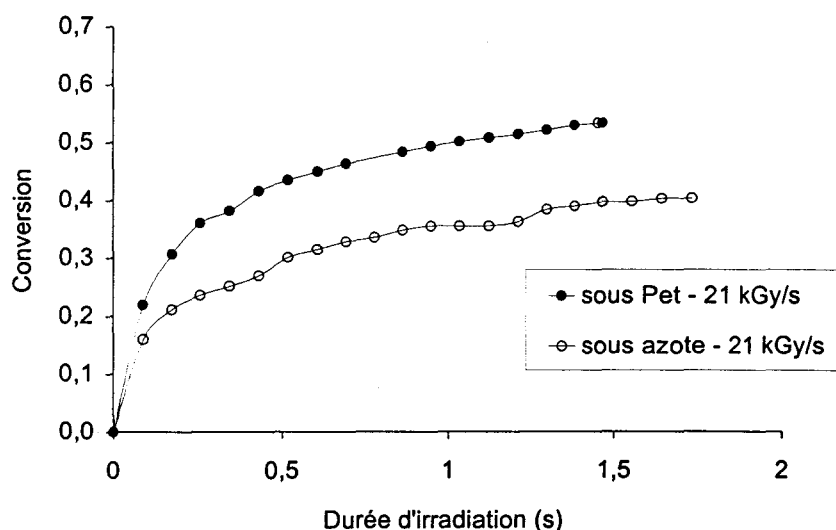


Schéma 4 : Représentation du prépolymère étalé entre une face NaCl et un film mince de polyéthylène téréphtalate pour la réalisation de l'analyse infrarouge.

Nos échantillons sont systématiquement placés en étuve pendant 30 min avant l'irradiation. Nous allons en premier lieu discuter de l'influence de ce film de Pet sur les cinétiques de polymérisation.

3.2.1.2 Différence entre atmosphère inerte et film de Pet.

Nous présentons sur le Graphe 39 des cinétiques de polymérisation reconstituées par accumulation d'incrémentes de dose élémentaires, réalisées dans des conditions opératoires différant uniquement par la présence ou non d'un film de Pet sur le mélange précurseur. Les cinétiques obtenues montrent que la polymérisation sous film de Pet conduit à des conversions plus élevées que la polymérisation sous azote (Graphe 39). Nous avons constaté cependant que la méthode de reconstitution des cinétiques de polymérisation est toujours applicable : nous obtenons les mêmes cinétiques en appliquant des incrémentes de dose variables.

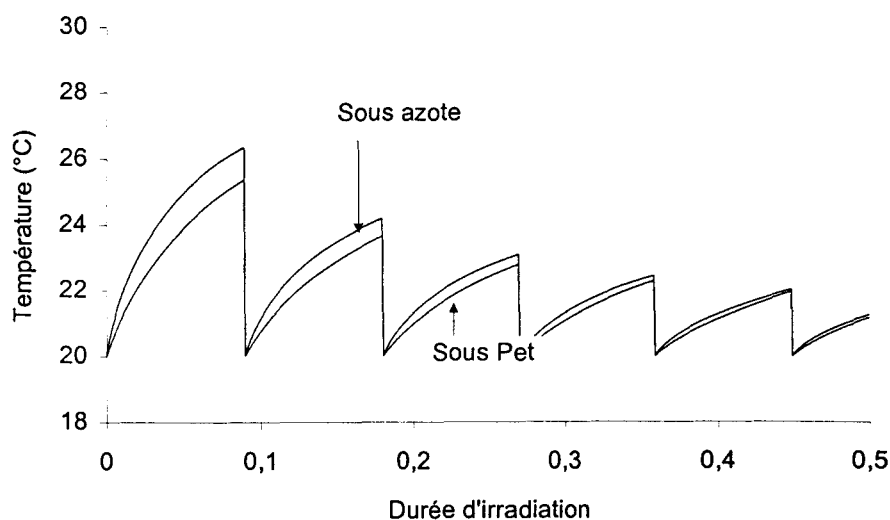


Graph 39 : Cinétiques de polymérisation obtenues par accumulation de doses minimales.
Générateur CB150, débit de dose : 21 kGy/s, polymérisation sous azote ou sous film de Pet.

Trois hypothèses ont été envisagées pour expliquer ce phénomène :

• Effets thermiques différents :

Nous avons calculé les élévations de température pour une cinétique donnée se déroulant sous un film de Pet ou sous azote à 19 kGy/s : l'élévation de température est très faible dans les deux cas (Graph 40). De plus, le système Pet atteint une température plafond plus faible que le système réagissant sous azote. Compte tenu de ces échauffements très faibles et comparables, la température ne peut être la cause de cette différence.



Graph 40 : Profils thermiques calculés pour une cinétique de polymérisation.
Générateur CB150, débit de dose : 21 kGy/s sous azote ou sous Pet.

• Influence de l'oxygène dissous :

Nous avons également envisagé que cette différence pouvait être liée à une quantité d'oxygène différente dans les deux configurations. Cependant, la quantité d'oxygène dissous dans le film de monomère qui est sous Pet est supérieure à la quantité dissoute dans le film qui est resté sous azote au premier passage. L'influence de l'oxygène pendant l'irradiation n'est donc pas la cause de cet effet.

• Influence de la post polymérisation :

La dernière hypothèse possible pour expliquer ce phénomène est l'influence de la post polymérisation ; en effet, dans le cas de l'irradiation sous azote, la polymérisation doit s'arrêter assez rapidement après le passage sous le rideau d'électrons lorsque l'échantillon revient à l'air, alors que dans le cas de la polymérisation sous Pet la post polymérisation ne doit pas être inhibée par l'oxygène de l'air qui ne peut diffuser. Nous avons donc essayé de retirer le Pet dès que possible après le passage sous le faisceau d'électrons. La conversion obtenue sur cet échantillon a été mesurée et comparée à celle atteinte par un échantillon où le film de Pet n'a pas été retiré. Nous avons mesuré une post polymérisation qui atteint environ 5 à 20 % de la conversion totale mesurée sous Pet. Ceci met en évidence un effet de post polymérisation notable sous film de Pet, ce phénomène est responsable de la différence entre irradiation sous azote ou sous film de Pet.

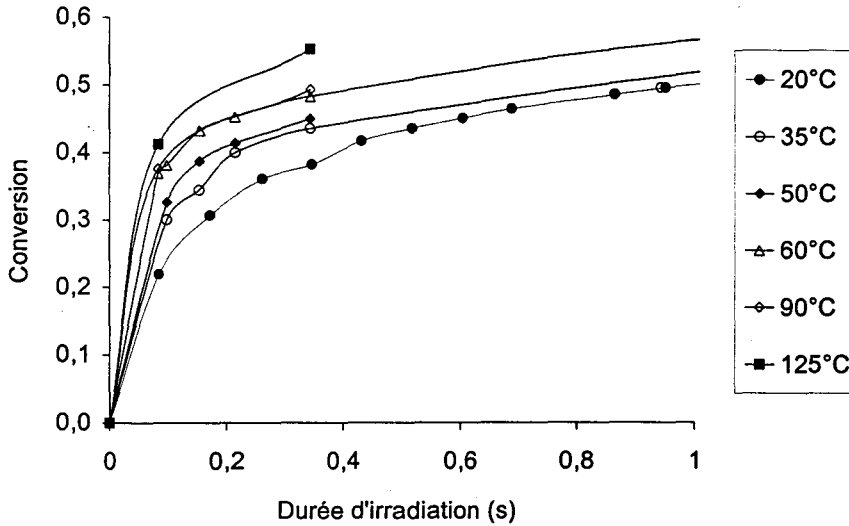
3.2.1.3 *Conclusion*

Nous observons donc qu'en travaillant avec un échantillon recouvert d'un film de Pet, nous mesurerons donc une part importante de post polymérisation. Ces conditions seront toutefois plus proches de ce qui se passe réellement au sein d'un matériau massif de grande dimension polymérisé à Unipolis que l'irradiation sous azote. En effet, au sein d'un matériau massif, la post polymérisation n'est pas inhibée par l'oxygène de l'atmosphère ambiante. Nous avons donc étudié l'influence de la température en polymérisant la formulation entre une face NaCl et un film de Pet.

3.2.2 Influence de la température sur la cinétique de polymérisation

3.2.2.1 Résultats à débit de dose constant

Des suivis cinétiques de la polymérisation ont été effectués à des températures différentes, mais à débit de dose constant. Les résultats que nous obtenons sont présentés sur le Graphe 41 pour un débit de dose de 21 kGy/s.



Graphe 41 : Influence de la température sur la cinétique de polymérisation de la résine EpAc.

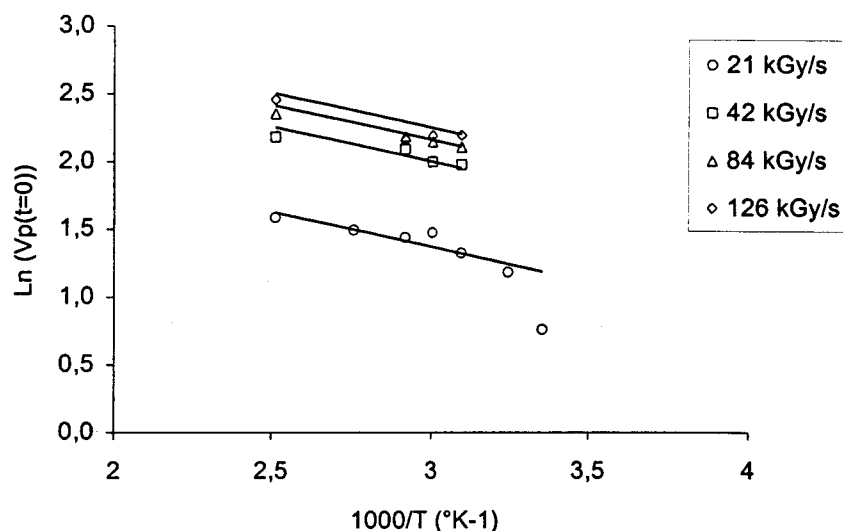
Générateur CB 150, débit de dose : 21 kGy/s.

Nous pouvons ensuite calculer la vitesse de polymérisation et la relier à la température. Nous avons étudié particulièrement deux situations extrêmes : l'étape initiale de la polymérisation (régime 1) et le plateau à conversion élevée (régime 3).

3.2.2.2 Dans le premier régime cinétique

Nous pouvons, à partir des résultats précédents étudier la variation de la vitesse initiale de polymérisation avec la température. Nous avons tracé sur le Graphe 42 suivant l'évolution de la vitesse initiale de polymérisation en fonction de l'inverse de la température de réaction pour différents débits de dose. La vitesse initiale de polymérisation semble suivre une loi d'Arrhénius, indépendamment du débit de dose selon nos résultats et dans la limite des incertitudes sur les valeurs de $V_p(t)$ et de la température:

$$V_p \propto \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (43)$$



Graph 42 : Influence de la température sur la vitesse initiale de polymérisation de la résine EpAc.
Générateur CB 150. Débit de dose variable.

La valeur de l'énergie d'activation déduite de ce tracé est donc de 4,3 kJ/mol. Nous avons également réalisé des essais à température variable en photopolymérisation. Les résultats sont présentés en annexe 4. Nous pouvons comparer l'énergie d'activation dans le premier régime cinétique estimée respectivement en UV et en EB. Nous obtenons : $E_1 = 10,4$ kJ/mol en UV et $E_1 = 4,3$ kJ/mol en EB. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature pour des systèmes acryliques photopolymérisés (157, 158). Les différences observées ici entre UV et EB sont probablement liées à une influence différente de la température sur les mécanismes d'amorçage UV ou EB qui sont fondamentalement différents.

3.2.2.3 Dans le troisième régime cinétique

Nous observons sur le Graphe 41 que la vitesse de polymérisation est identique quelle que soit la température de polymérisation dans le troisième régime cinétique ; l'énergie d'activation thermique peut être considérée comme quasiment nulle dans le régime 3.

Les cinétiques de polymérisation effectuées ont été analysées et interprétées comme étant rigoureusement isothermes. Or, nous l'avons vu au début de ce chapitre, ceci n'est pas précisément juste. Nous avons en effet calculé des échauffements pouvant atteindre +20°C lors de certaines polymérisations et ces faits ne peuvent être ignorés. Nous allons donc dans le paragraphe suivant discuter cette approche de manière plus rigoureuse.

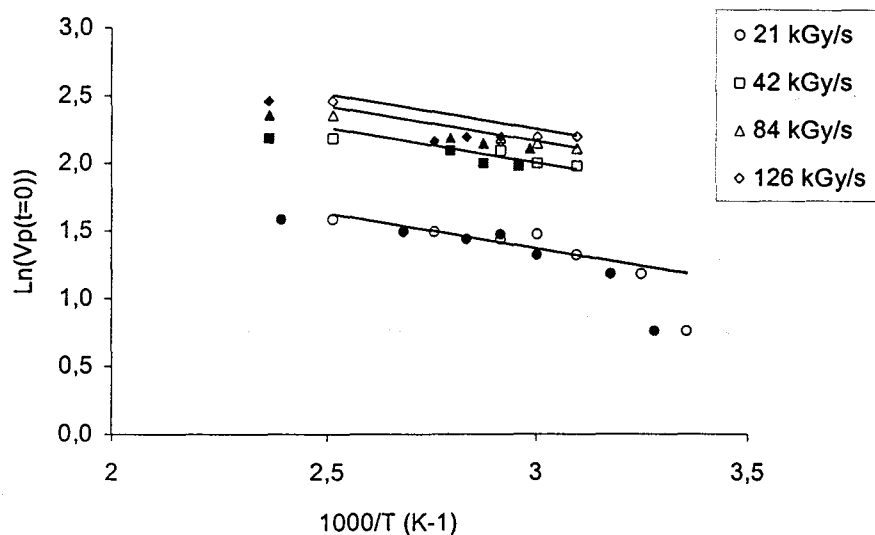
3.3 Analyse critique des résultats précédents

3.3.1 Mesure des énergies d'activation

3.3.1.1 Dans le régime initial

L'évaluation de l'énergie d'activation dans le premier régime cinétique de la polymérisation est effectuée d'après les résultats obtenus sur le Graphe 42. L'élévation de température lors de la polymérisation peut entraîner une erreur sur l'abscisse ($1000/T$) de ce graphe. Afin d'estimer l'erreur que nous avons pu commettre à ce stade, nous avons calculé l'élévation de température (ΔT) survenant pour chacune des irradiations effectuées pour l'obtention de ce graphe. Lors de l'application du premier incrément de dose sur la résine EpAc, la température varie donc entre T et $T + \Delta T$. Nous avons donc regroupé sur le Graphe 43 suivant la valeur de la vitesse de polymérisation en fonction respectivement des températures T et $T + \Delta T$, situations extrêmes lors de l'irradiation.

Nous constatons sur ce tracé que même si nous avons négligé l'échauffement lors de la polymérisation, la pente déterminant la valeur de l'énergie d'activation est très peu affectée par cette approximation, ce qui justifie la validité de nos calculs et de l'énergie d'activation ainsi déterminée.



Graphe 43 : Influence de la température sur la vitesse initiale de polymérisation de la résine EpAc. Générateur CB 150. Débit de dose variable. Tracé en fonction des températures extrêmes lors de l'irradiation. Les symboles « blancs » représentent les données tracées en fonction de la température T initiale, alors que les symboles « noirs » présentent les données tracées en fonction de la température $T + \Delta T$.

3.3.1.2 Dans le régime terminal

Pour l'évaluation de la vitesse de polymérisation dans le régime 3, nous nous trouvons dans des conditions quasiment isothermes étant donnée la faible quantité de chaleur apportée par l'exothermie de la réaction. Par ailleurs, l'énergie d'activation thermique étant très faible ou nulle, une erreur sur l'estimation de la température n'a aucune conséquence sur les résultats obtenus. Nous avons donc validé notre méthode d'obtention des valeurs des énergies d'activation dans les régimes initial et terminal, énergies d'activation que nous rappelons :

$E_1 \approx 4,3$ kJ/mol dans le premier régime cinétique et $E_3 \approx 0$ kJ/mol dans le troisième régime.

3.3.2 Influence du débit de dose de rayonnement

Les cinétiques réalisées sous azote afin d'étudier l'influence du débit de dose ont été obtenues par incrémentation de doses faibles. L'échauffement maximal calculé lors de ces polymérisations varie entre 7 et 20°C et est atteint lors de l'application du premier incrément de dose (Annexe 2). C'est également dans ce premier régime cinétique que l'énergie d'activation est maximale et donc que la température a le plus d'influence sur la cinétique de polymérisation. C'est par conséquent sur ce tout premier incrément que nous allons porter notre attention. Connaissant l'énergie d'activation et l'échauffement calculé dans chaque cas, nous pouvons calculer l'erreur que nous effectuons sur chaque vitesse de polymérisation initiale :

$$\frac{V_{p_{t=0}}(T + \Delta T)}{V_{p_{t=0}}(T)} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + \Delta T}\right)\right) \quad (44)$$

Cette erreur est surestimée, en effet, lors de l'application de la dose, la température ne vaut pas $T + \Delta T$, mais varie de T à $T + \Delta T$ au maximum. Le calcul de ce rapport peut néanmoins nous donner une valeur indicative et majorer l'erreur possible. Nous avons représenté dans le tableau suivant les valeurs de ce rapport pour les différentes cinétiques étudiées :

Débit de dose (kGy/s)	ΔT	$V_{p(t=0)}(T + \Delta T) / V_{p(t=0)}(T)$
19	7	1,04
37	11	1,07
75	17	1,10
110	20	1,12

Tableau 22 : Estimation de l'erreur maximale effectuée sur la mesure de la vitesse de polymérisation initiale.

Polymérisation de la résine EpAc sous azote. Générateur CB150.

Nous surestimons donc la vitesse de polymérisation de 4 à 12 % au maximum, valeur raisonnable dans la mesure où elle constitue une valeur supérieure largement surestimée. Nous pouvions donc considérer les cinétiques comme étant isothermes sans réaliser une erreur trop importante.

3.4 Conclusion concernant les irradiations sur le générateur CB150

Concernant donc l'étude de la polymérisation de films minces sous atmosphère inerte sur le générateur CB150, nous résumons les quelques points importants suivants :

- Nous pouvons distinguer trois régimes cinétiques distincts ; le premier étant caractérisé par une vitesse de polymérisation proportionnelle à la racine carrée du débit de dose du rayonnement (milieu fluide : terminaison de la polymérisation par réaction bimoléculaire) et le troisième étant représenté par une vitesse de polymérisation proportionnelle au débit de dose du rayonnement (terminaisons monomoléculaires).

- L'énergie d'activation thermique de la polymérisation a été calculée dans le premier régime et dans le régime 3.

La partie suivante concerne l'étude des cinétiques de polymérisation à Unipolis.

4 DANS L'INSTALLATION INDUSTRIELLE ...

Nous avons exposé dans les pages précédentes l'étude cinétique réalisée avec le générateur Electro Curtain CB150, en examinant plus particulièrement l'influence du débit de dose du rayonnement incident et de la température de polymérisation. Notre but étant de modéliser la polymérisation de pièces massives sous le générateur CIRCE II installé à Unipolis, nous allons devoir prendre en compte par étapes progressives les différences existant entre l'accélérateur de laboratoire et Unipolis.

Une première étape dans cette démarche est la polymérisation de films minces afin de discuter de l'influence du débit de dose et de la température à Unipolis et de confronter ces résultats aux connaissances acquises au laboratoire. Après avoir présenté succinctement la préparation des échantillons, nous abordons tout d'abord l'influence du débit de dose.

4.1 Préparation et irradiation des échantillons

Nos essais sont réalisés par irradiation en mode statique. Les échantillons sont placés dans une armoire face au canon de l'accélérateur. Le début de l'irradiation est contrôlé par l'ouverture pneumatique commandée à distance des portes de l'armoire face à l'accélérateur en fonctionnement. L'arrêt du tir est imposé par arrêt de l'accélérateur. Les échantillons se présentent sous forme de films minces sur face de NaCl et recouverts d'un film fin de Pet, l'établissement d'une atmosphère inerte n'étant pas possible avec un contrôle suffisant dans l'installation industrielle. L'avancement de la réaction est suivi par spectroscopie infrarouge. Le film de Pet est délicatement retiré avant l'analyse.

4.2 Influence du débit de dose sur la cinétique de polymérisation

Une des différences principales entre le générateur Electro Curtain et le CIRCE II réside dans la nature pulsée du faisceau d'électrons dans l'installation industrielle.

Nous n'avons pas à ce jour connaissance d'études cinétiques de polymérisations sous des faisceaux d'électrons pulsés. Par contre, plusieurs travaux portent sur la photopolymérisation initiée par des faisceaux laser pulsés (159, 160, 161). Cette technique permet en effet de mesurer les constantes cinétiques en polymérisation radicalaire (162, 163, 164, 165, 166). L'utilisation d'un laser simplifie la technique habituellement associée à des essais à l'état non stationnaire, comme la méthode du secteur tournant ou la polymérisation spatialement intermittente. En effet, la détermination des valeurs individuelles des constantes de vitesse

requiert la connaissance de la concentration des radicaux en croissance. La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) permet la mesure de la concentration en radicaux propageant. Cependant, celle-ci est souvent trop faible à l'état stationnaire pour en permettre une détermination précise. Il est généralement nécessaire de faire appel à des expériences réalisées aussi bien à l'état stationnaire que hors de l'état stationnaire (167, 168). Nous allons étudier l'influence de la nature pulsée du faisceau dans la suite de ce document.

4.2.1 Expression du débit de dose

Nous rappelons ci-dessous l'expression de la dose à Unipolis en fonction des paramètres machines.

$$D = k \frac{P}{E(\text{MeV}) \times Lb(m) \times v(m.s^{-1}) \times d^2(m^2)} \quad (45)$$

$$P = I \times E \times F \times u$$

E et I sont respectivement l'énergie et l'intensité du faisceau, P est la puissance de l'accélérateur, Lb et F sont la largeur de balayage et la fréquence du faisceau, u est la durée de l'impulsion caractéristique du faisceau, d est la distance entre la pièce et le canon à électrons, v est la vitesse de défilement de la pièce devant le canon. Lors d'une ionisation en mode statique, nous pouvons modifier le débit de dose appliqué en variant la fréquence du rayonnement ou en éloignant l'échantillon cible du canon. Nous avons défini les débits de doses moyen et instantané :

$$\langle \dot{D} \rangle = \dot{D}_i \times u \times F \quad (46)$$

$\langle \dot{D} \rangle$ est le débit de dose moyen lors de l'irradiation, c'est à dire la dose déposée par unité de durée d'exposition au faisceau. $\dot{D}_i$ est le débit de dose instantané, c'est à dire le débit de dose effectif pendant l'impulsion, u est la durée de celle-ci.

A Unipolis, en mode statique à une distance de 1,5 m du canon à électrons, le débit de dose instantané est de 530 kGy/s, alors que le débit de dose moyen varie de 0,33 à 3,3 kGy/s pour des fréquences respectives de 50 et 500 Hz.

Nous rappelons dans le Tableau 23 les valeurs de la durée du pulse d'irradiation et de la période du tir pour les fréquences extrêmes pouvant être utilisées sur le générateur CIRCE II. Nous notons que la durée d'irradiation est très faible par rapport à la période du faisceau.

Fréquence	Durée de l'impulsion	Période du tir	Durée impulsion / Période du tir
50 Hz	12,5 μ s	20 ms	1600
500 Hz	12,5 μ s	2 ms	160

Tableau 23 : Caractéristiques du faisceau d'électrons incident
à Unipolis. (puissance de l'accélérateur de 20 kW).

Nous allons étudier de manière théorique l'influence sur la cinétique de polymérisation de l'aspect pulsé du rayonnement appliqué à Unipolis.

4.2.2 Etude théorique de l'influence de la fréquence du rayonnement

4.2.2.1 Position du problème

Nous avons représenté sur le schéma suivant le profil du dépôt de la dose de rayonnement et les variations temporelles possibles de la concentration en radicaux libres (Schéma 5).

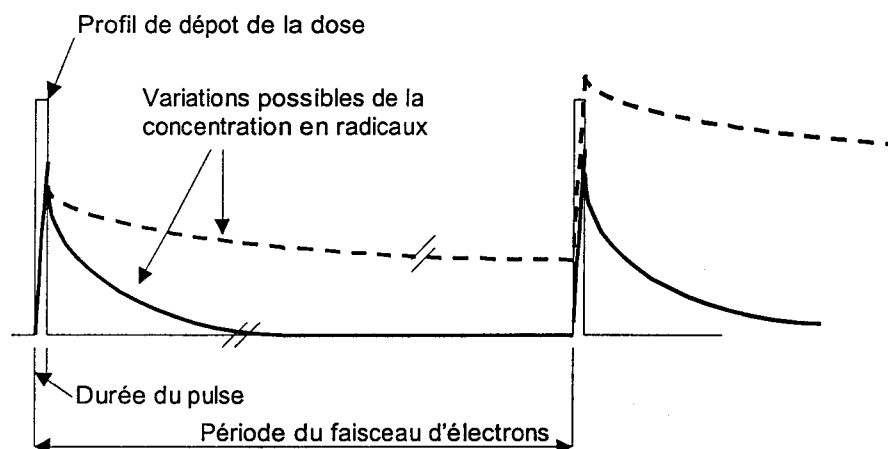


Schéma 5 : Représentation du faisceau pulsé et des variations possibles de la
concentration en radicaux, durée de vie des radicaux libres courte (—)

ou longue (-----) devant la période du faisceau.

Compte tenu de la courte durée de l'impulsion, la polymérisation se déroule principalement après l'application de celle-ci. La concentration en radicaux libres propageant la polymérisation augmente lors des impulsions et diminue entre celles-ci. Suivant la vitesse de disparition de ces radicaux par terminaison, il restera une quantité de radicaux peu différente, faible ou négligeable devant la quantité produite lors de l'impulsion suivante. La fréquence du

rayonnement ionisant peut par conséquent jouer un rôle important. Le mode et la cinétique de terminaison de la polymérisation conditionneront l'influence de la fréquence du rayonnement. Cet aspect mérite donc une étude détaillée avant la présentation des résultats expérimentaux. Nous étudierons les cas extrêmes où les terminaisons sont bimoléculaires ou monomoléculaires. Les hypothèses admises pour l'ensemble de ces calculs sont les suivantes :

- Les radicaux sont créés pendant la durée de l'impulsion du rayonnement ionisant,
- La quantité de radicaux créés est proportionnelle à la dose, et indépendante du débit de dose, de la conversion des fonctions réactives, de la température,
- La disparition des radicaux pendant la durée de l'impulsion est négligeable devant la disparition des radicaux entre les impulsions.

4.2.2.2 Etude du mode de terminaison bimoléculaire.

Dans le cas d'une terminaison bimoléculaire, nous pouvons exprimer la vitesse de disparition des radicaux durant la période sombre, c'est à dire postérieure à l'impulsion, de la manière suivante (169) :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = -2k_{tb} [P^\bullet]^2 \quad (47)$$

Ce qui donne après intégration sur une période sombre de durée t' :

$$[P^\bullet] = \frac{[P^\bullet]_0}{1 + 2k_{tb} [P^\bullet]_0 t'} \quad (48)$$

Dans cette formule, $[P^\bullet]_0$ est la concentration en radicaux libres à la fin du pulse précédent, k_{tb} la constante de terminaison bimoléculaire. La quantité de radicaux créés pendant les impulsions d'irradiation a été calculée à partir des données suivantes :

$$[P^\bullet]_{pulse} = \frac{D(eV) \times G(R^\bullet) \times \rho}{100 N_a} \quad (49)$$

D est la dose reçue exprimée en eV, $G(R^\bullet)$ est le rendement radiochimique de formation des radicaux libres, ρ est la masse volumique du matériau et N_a est le nombre d'Avogadro.

En prenant $G(R^\bullet) = 10$ radicaux / 100 eV, valeur moyenne rencontrée dans la littérature (13), nous obtenons $[P^\bullet]_{pulse} = 8 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Cette valeur est relativement proche de la concentration en radicaux libres obtenue en utilisant la vitesse de formation des radicaux de 10^{20} radicaux / cm³.s donnée par Menhert pour les formulations acryliques (51), et nous donne une idée raisonnable de la quantité de radicaux créés pendant ou consécutive à une implusion. Nous

présentons également dans le Tableau 24 des valeurs de k_{tb} issues de la littérature afin d'évaluer ce paramètre (170).

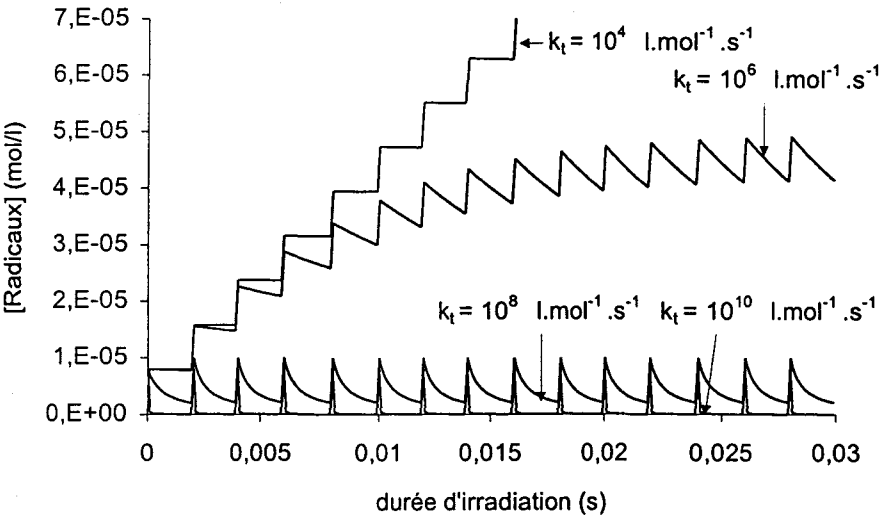
Résine	Conversion	$k_{tb} (l.mol^{-1}.s^{-1})$
1,6 hexanediol diacrylate, 30°C	0,069	$640 \cdot 10^4$
Pentaérythritol tetraacrylate, 40°C	0,01	$9,7 \cdot 10^4$

Tableau 24 : Constantes de terminaisons bimoléculaires pour différentes formulations acrylates polymérisées sous rayonnement.

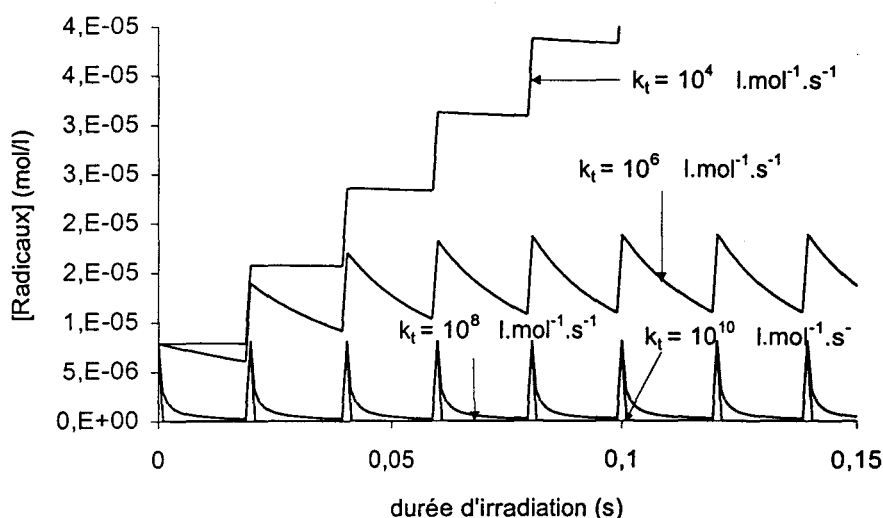
Nous avons ensuite réalisé une simulation de l'évolution de la concentration en radicaux afin de déterminer les différentes situations qu'il est envisageable de rencontrer expérimentalement. Nous avons négligé les réactions de terminaison qui surviennent pendant la durée de l'impulsion, ce qui se justifie étant donné le rapport de la période du rayonnement sur la durée de l'impulsion, rapport qui varie de 160 à 1600 (Tableau 23).

4.2.2.3 Simulation des effets de la fréquence

Les évolutions obtenues avec différentes valeurs de k_{tb} sont présentées sur le Graphe 44 pour une fréquence de 500 Hz et sur le Graphe 45 pour une fréquence de 50 Hz. Nous avons utilisé pour la simulation $[P^*]_{pulse} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$.



Graphe 44 : Simulation de la variation de la concentration en radicaux libres lorsque le mode de terminaison est bimoléculaire, 500 Hz, $[P^*]_{pulse} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$.



Graph 45 : Simulation de la variation de la concentration en radicaux libres lorsque le mode de terminaison est bimoléculaire, 50 Hz, $[P^*]_{pulse} = 8 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

4.2.2.4 Commentaires

Pour des valeurs de k_{tb} très élevées ($k_{tb} = 10^{10}$ l.mol⁻¹.s⁻¹), la totalité des radicaux disparaît entre l'application de deux impulsions de rayonnement consécutifs. Pour des valeurs faibles de k_{tb} , $k_{tb} = 10^4$ l.mol⁻¹.s⁻¹, l'établissement d'un état stationnaire est lent devant la durée d'une série de impulsions. Cependant, la concentration en radicaux libres atteint dans la plupart des cas dès l'application de 13 impulsions une valeur stationnaire $[P^*]_s$, quelle que soit la fréquence de rayonnement appliquée, de même qu'il est observé lors de l'application d'un rayonnement continu. Il est également important de remarquer que lorsque la durée de vie des radicaux libres est grande vis à vis de la période du faisceau, nous pouvons montrer que :

$$\frac{[P^*]_s}{[P^*]_{s,c}} = \frac{1}{\sqrt{1+r}} \quad (50)$$

Dans cette équation, r est le rapport de la durée « sombre » sur la durée de l'impulsion, $[P^*]_{s,c}$ est la valeur de la concentration stationnaire dans le cas d'une ionisation continue. Cette équation suppose que la décroissance de la concentration en radicaux pendant l'impulsion est relativement lente et assimilable à une droite, ce qui se trouve vérifié particulièrement pour des fréquences d'irradiation élevées.

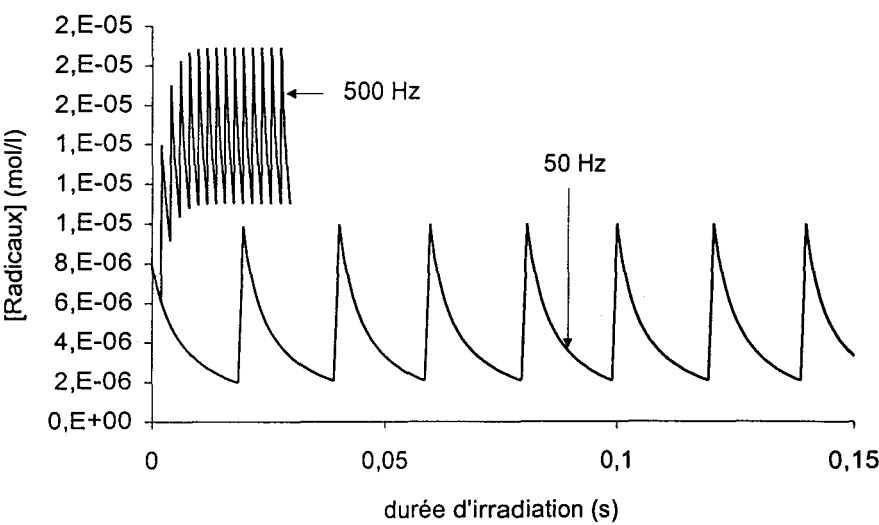
Nous avons rassemblé en Annexe 6 les valeurs de $[P^*]_s$ obtenues pour des valeurs très diverses de $[P^*]_{pulse}$, de k_{tb} et pour des fréquences extrêmes. A titre d'exemple, nous obtenons les valeurs précisées dans le Tableau 25.

Fréquence	$[P^*]_s \text{ (mol/l)}$
50 Hz	$4,2 \cdot 10^{-6}$
500 Hz	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Tableau 25 : Valeur des concentrations stationnaires atteintes (évaluées à la treizième impulsion) en fonction de la fréquence du tir. $[P^*]_{pulse} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, $k_{tb} = 10^7 \text{ l.mol}^{-1} .s^{-1}$.

Pour des systèmes où une concentration stationnaire est atteinte dès la treizième impulsion, nous avons calculé le rapport des concentrations stationnaires en radicaux pour des fréquences de rayonnement respectives de 500 et 50 Hz. Nous trouvons des rapports variant de 1 à 3,7 environ (Annexe 6). Nous constatons donc qu’une variation de fréquence dans un rapport 10 entraîne une variation de la vitesse de polymérisation moyenne dans un rapport allant de 1 à 3,7. Pour une même dose appliquée, l’utilisation d’une fréquence de rayonnement faible est donc cinétiquement plus efficace, tout autre effet n’étant pas pris en compte. Cette dépendance théorique sera étudiée expérimentalement dans la suite de ce chapitre.

Nous concluons donc cette étude théorique en gardant à l’esprit la situation dans laquelle il semble raisonnable de situer les polymérisations de la résine EpAc à Unipolis en considérant des valeurs raisonnables pour les 2 paramètres majeurs du système : $[P^*]_{pulse} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, $k_{tb} = 10^7 \text{ l.mol}^{-1} .s^{-1}$.



Graphe 46 : Simulation de la variation de la concentration en radicaux libres lorsque le mode de terminaison est bimoléculaire, $[P^*]_{pulse} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, $k_{tb} = 10^7 \text{ l.mol}^{-1} .s^{-1}$.

Nous allons étudier dans le paragraphe suivant la variation de la concentration en radicaux propageant dans le cas d’une terminaison par occlusion.

4.2.2.5 Etude dans le troisième régime cinétique (mode de terminaison monomoléculaire).

Lorsque le mode de terminaison est monomoléculaire, la vitesse de disparition des radicaux s'exprime ainsi :

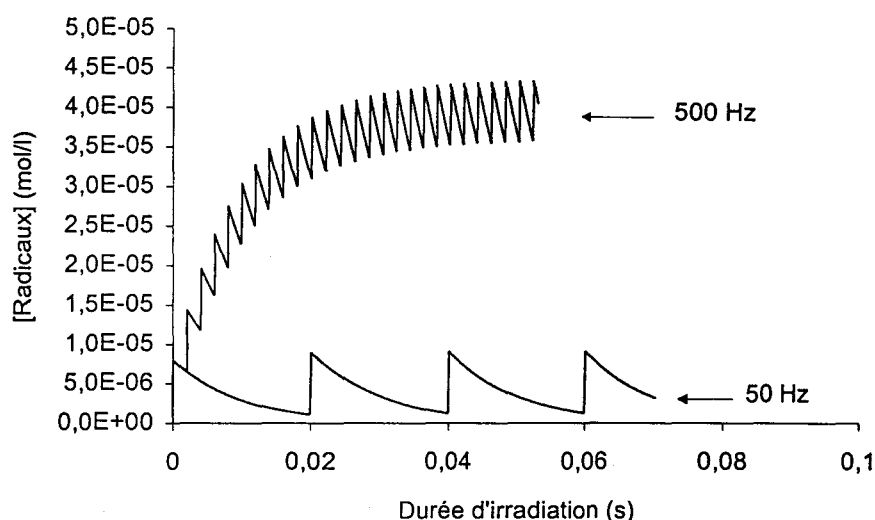
$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = -k_{tm} [P^\bullet] \quad (51)$$

Ce qui donne après intégration sur une période sombre de durée t' :

$$[P^\bullet] = [P^\bullet]_0 \exp(-k_{tm} t') \quad (52)$$

$[P^\bullet]_0$ est la concentration en radicaux à la fin du pulse, k_{tm} la constante de terminaison.

Nous avons réalisé une simulation de la décroissance de la concentration en radicaux en prenant $[P^\bullet]_{\text{pulse}} = 8 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Les constantes de terminaison pour des monomères acryliques en fin de polymérisation rencontrées dans la littérature sont de l'ordre de 100 s^{-1} (170). Nous avons représenté l'évolution de la concentration en radicaux sur le Graphe 47 pour des fréquences de 50 et 500 Hz.



Graphe 47: Simulation de la variation de la concentration en radicaux libres lorsque le mode de terminaison est monomoléculaire - $k_{tm} = 100 \text{ s}^{-1}$, $[P^\bullet]_{\text{pulse}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$.

Nous obtenons une concentration stationnaire en radicaux dès l'application d'une dizaine d'impulsions du rayonnement. Cette concentration stationnaire est proportionnelle à la fréquence du tir (Tableau 26). La vitesse de polymérisation serait donc directement proportionnelle à la fréquence du tir lorsque le mode de terminaison est monomoléculaire.

Dans ce cas, l'application d'une dose de rayonnement conduit donc aux mêmes effets, ceci quelle que soit la fréquence.

Fréquence	$[P^*]_s$ (mol/l)
50 Hz	$3,7 \cdot 10^{-6}$
500 Hz	$3,7 \cdot 10^{-5}$

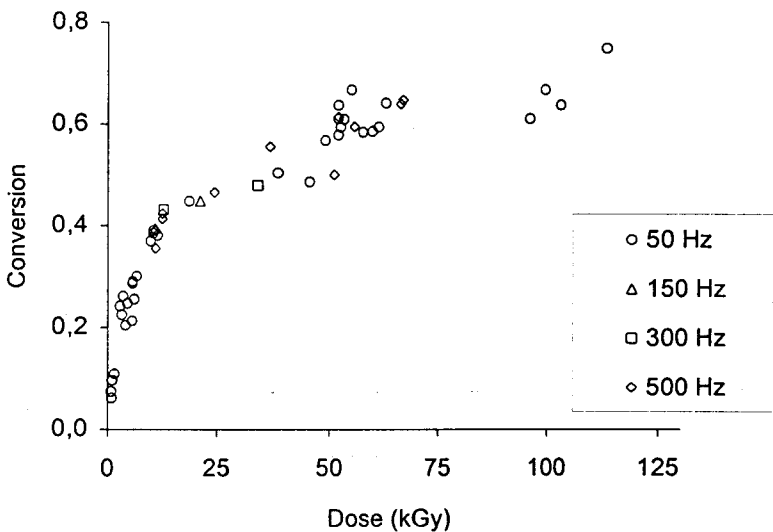
Tableau 26 : Valeur des concentrations stationnaires en radicaux propageants atteintes en fonction de la fréquence du tir appliqué. Terminaisons monomoléculaires. $k_{tm}=100 \text{ s}^{-1}$, $[P^*]_{pulse} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$.

L'ensemble des simulations que nous avons effectuées nous permet donc de cerner l'influence de la fréquence du rayonnement incident sur la vitesse de polymérisation, et de distinguer les différentes situations expérimentalement envisageables. Nous présentons maintenant les données expérimentales acquises lors de polymérisations à Unipolis. Nous avons étudié des polymérisations effectuées à différents débits de dose en modifiant la fréquence du faisceau d'électrons.

4.2.3 Variation de la fréquence du faisceau d'électrons.

4.2.3.1 Relation Conversion / Dose à différentes fréquences de rayonnement

Les résultats que nous avons obtenus en polymérisation sous Unipolis à température initiale ambiante et fréquence du faisceau d'électrons appliquée variable sont présentés sur le Graphe 48 ci dessous pour une échelle de dose allant de 0 à 130 kGy.



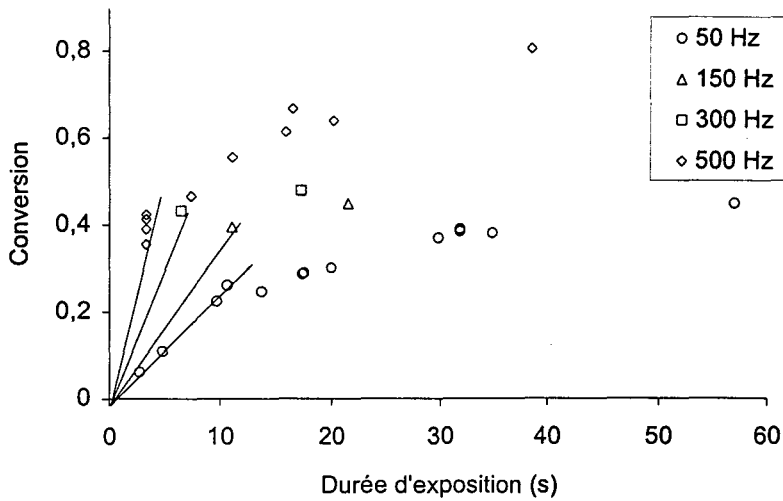
Graphe 48 : Evolution de la conversion en fonction de la dose de polymérisation.
Résine EpAc, Unipolis, polymérisation sous électrons à fréquence variable.

A l'image des résultats obtenus sous le générateur CB 150, la conversion ultime n'atteint pas 100 % des fonctions réactives. Nous avons étudié le premier régime cinétique de cette polymérisation dans le paragraphe suivant.

4.2.3.2 Etude de l'étape initiale de la polymérisation.

a) Résultats expérimentaux

A partir des mesures cinétiques réalisées, nous avons tracé l'évolution de la conversion des fonctions acryliques en fonction de la durée d'exposition au faisceau d'électrons (Graphe 49).



Graphe 49 : Cinétiques de polymérisation de la résine EpAc, Unipolis, polymérisation sous électrons à fréquence variable.

Grâce à ce tracé, nous pouvons estimer les vitesses de polymérisation initiales pour les différents débits de dose considérés. Nous obtenons les valeurs présentées dans le Tableau 27.

Fréquence	Débit de dose moyen (kGy/s)	$V_p (t=0) (s^{-1})$
50 Hz	0,33	0,018
150 Hz	0,99	0,037
300 Hz	1,98	0,064
500 Hz	3,33	0,13

Tableau 27 : Vitesses de polymérisation initiales pour différentes fréquences d'irradiation, résine EpAc, polymérisation sous électrons à Unipolis.

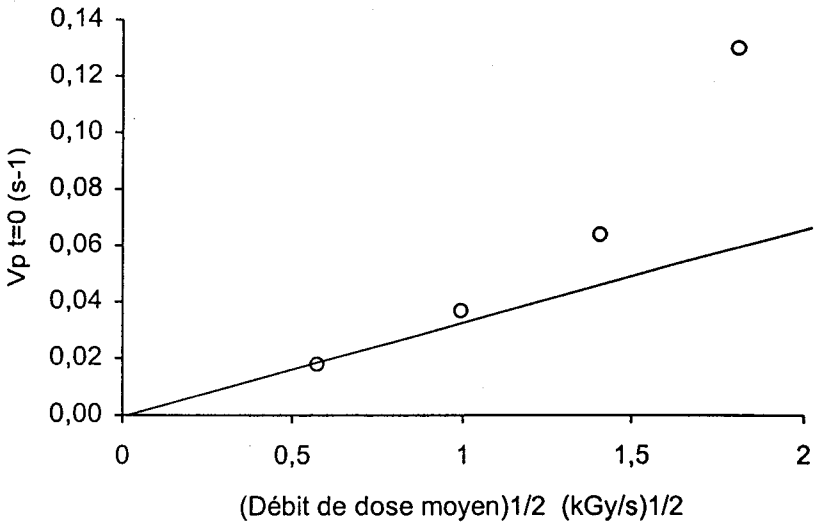
b) Influence de la fréquence sur V_p ($t=0$)

Nous avons calculé ensuite le rapport des vitesses de polymérisation initiales pour différents couples de fréquence. En effet, d'après les simulations effectuées dans l'étude théorique précédente, nous devrions trouver un rapport compris entre 1 et 3,7 pour un rapport de fréquence de 10. Nous devrions également, dans la mesure où la période du rayonnement est élevée par rapport à la durée de vie des radicaux, trouver des valeurs proches de la racine carrée du rapport des fréquences utilisées.

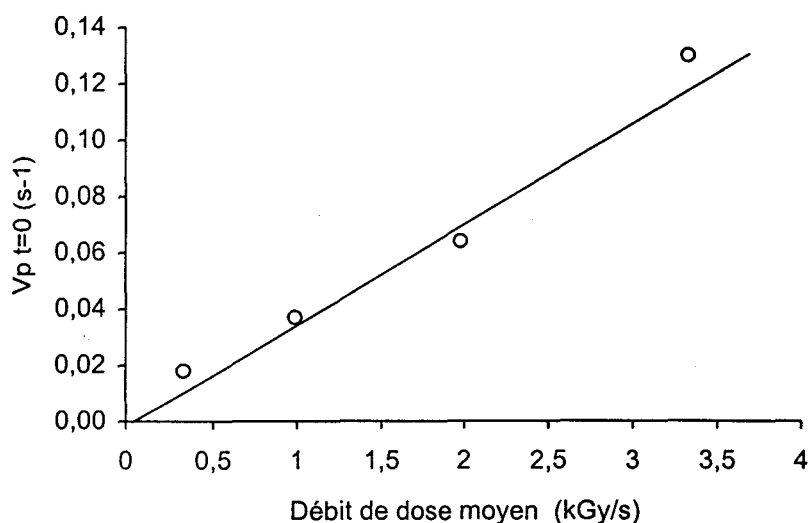
<i>Fréquences utilisées $F1 / F2$</i>	<i>$V_{p1} (t=0) / V_{p2} (t=0)$</i>	<i>$(F1/F2)^{1/2}$</i>
500 Hz / 50 Hz	7,2	3,16
500 Hz / 150 Hz	3,5	1,82
500 Hz / 300 Hz	2,0	1,29
300 Hz / 50 Hz	3,6	2,44
300 Hz / 150 Hz	1,7	1,31
150 Hz / 50 Hz	2,1	1,7

Tableau 28 : Rapports des vitesses V_p ($t = 0$) pour différents rapports de fréquences.

Nous n'observons pas une intervention du débit de dose moyen à la puissance $\frac{1}{2}$ sur la vitesse de polymérisation (Graphe 50).



Graphe 50 : Vitesse initiale de polymérisation pour la résine EpAc polymérisée sous film de Pet en fonction de la racine carrée du débit de dose moyen, polymérisation sous électrons.
Générateur CIRCE II, température ambiante.



Graph 51 : Vitesse initiale de polymérisation pour la résine EpAc polymérisée sous film de Pet en fonction du débit de dose, Polymérisation sous électrons à Unipolis. Température ambiante.

Contrairement à l'effet attendu en simulant la variation de la concentration en radicaux libres, la réactivité semble plutôt dépendre du débit de dose moyen à l'ordre 1 (Graph 51) ce qui indique que la fréquence d'irradiation intervient à l'ordre 1 sur la vitesse de polymérisation, et que, tous paramètres égaux par ailleurs, l'efficacité d'une dose de polymérisation est la même quelle que soit la fréquence de rayonnement appliqué.

Ceci est en contradiction avec les simulations de la concentration radicalaire dans le milieu présentées précédemment pour un mode de terminaison bimoléculaire, et avec des valeurs de $G(R^*)$ et de constantes de terminaisons couramment rencontrées dans la littérature. L'explication de cette différence importante est à rechercher et nous présentons les différentes interprétations envisageables dans le paragraphe suivant.

c) Discussion

Différents hypothèses que nous analysons successivement ci-après peuvent être avancées pour expliquer ce manque d'adéquation des résultats issus de simulation aux résultats expérimentaux.

• Terminaisons monomoléculaires ?

Nous pouvons penser que les réactions de terminaison de la polymérisation ne sont pas bimoléculaires mais monomoléculaires dès le début de la réaction : cette explication semble

devoir être écartée compte tenu des expériences effectuées au laboratoire prouvant nettement l'existence d'un régime de polymérisation en milieu fluide avec un mode de terminaison bimoléculaire au début de la polymérisation (irradiation en continu sur le générateur CB150).

• Imprécisions de mesure de $(V_p)_0$?

Nous pouvons également envisager l'hypothèse d'un mode de terminaison bimoléculaire, mais penser que nos mesures ne couvrent pas un domaine de temps suffisamment court pour l'observer. Dans ce cas présent, l'évaluation de la vitesse de polymérisation initiale serait réalisée sur des domaines où la conversion atteint des valeurs trop élevées pour être encore représentative du régime bimoléculaire initial, particulièrement à fréquence élevée (Graphe 49). Nous remarquons que l'erreur principale serait de sous estimer la valeur de V_p ($t=0$) à fréquence élevée, ce qui conduirait à un écart encore plus important entre résultats attendus et expérimentaux. Cette hypothèse est donc à écarter.

• Polymérisations perturbées par des effets thermiques ?

Une augmentation de température peut modifier les cinétiques réactionnelles. Lors de la polymérisation à Unipolis à 50 ou 500 Hz, les effets thermiques peuvent se révéler légèrement différents. Cependant, nos mesures couvrent des temps d'irradiation courts où l'échauffement est tout à fait limité sur films minces, ceci quelle que soit la fréquence du faisceau d'électrons. Cet effet doit donc être considéré comme mineur et ne pouvant expliquer le comportement observé.

L'ensemble de ces hypothèses n'étant pas satisfaisante, nous en venons à considérer que lors de la polymérisation sous rayonnement pulsé à Unipolis, lorsque la terminaison est bimoléculaire, nous ne nous trouvons pas dans la gamme de valeurs de k_{tb} ou de $G(R^\bullet)$ que nous avons considérée jusqu'à présent comme la plus probable ($G(R^\bullet) = 10$ radicaux / 100 eV, $k_{tb} = 10^7 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Cette possibilité mérite d'être étudiée de manière plus approfondie.

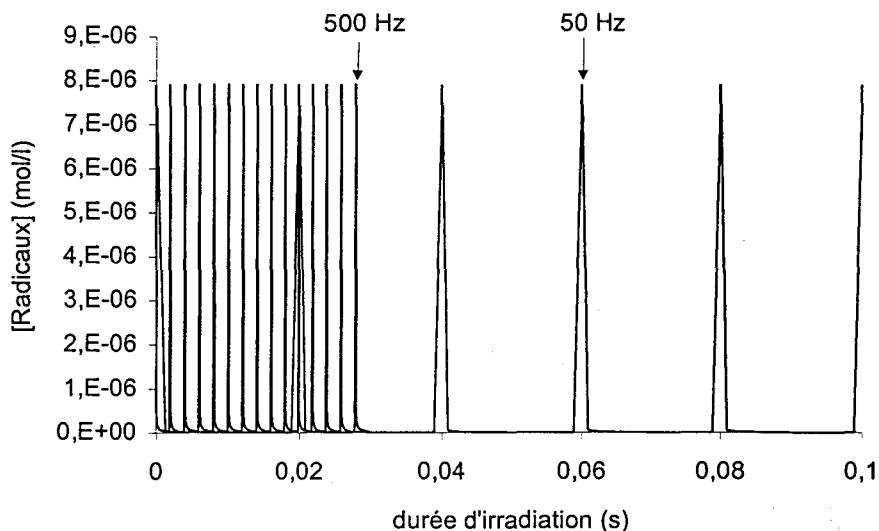
d) Etude des cas limites lors des simulations de la concentration en radicaux libres

Parmi l'ensemble des situations que nous avons étudiées lors des simulations de variation de la concentration radicalaire, seuls deux cas peuvent expliquer une dépendance de la polymérisation en la fréquence d'ordre 1 en présence d'un mode de terminaison bimoléculaire :

• Premier cas limite : la concentration en radicaux libres devient nulle entre chaque impulsion. Dans ce cas, la vitesse de polymérisation que nous avons mesurée n'a pas de sens

en terme de cinétique continue et prend en compte des durées plus ou moins longues entre chaque impulsion où rien ne se passe. La vitesse de polymérisation effective est la même quelle que soit la fréquence de rayonnement. Par contre, la vitesse globale moyennée sur plusieurs pulses est proportionnelle à la fréquence.

Pour indication, si l'on prend $G(R^{\bullet}) = 10$ radicaux / 100 eV (16), cette situation est obtenue pour $k_{tb} = 10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, valeur totalement irréaliste compte tenu de la mobilité des espèces dans un milieu condensé et à cette température.



Graph 52: Simulation de la variation de la concentration en radicaux libres

lorsque le mode de terminaison est bimoléculaire – $[P^{\bullet}]_{\text{pulse}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, $k_{tb} = 10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

De plus, cette hypothèse peut être rejetée sur la base de considérations expérimentales : il arrive qu'en appliquant une faible dose de rayonnement sur un bloc massif de résine, l'expérimentateur constate un durcissement de la résine longtemps après l'exposition au rayonnement, ce qui montre que la durée de vie des radicaux ne peut être courte devant la période du tir appliqué (2 à 20 ms). De même dans la littérature, le phénomène de postpolymérisation en chimie radicalaire est fréquemment décrit, en particulier lors de l'utilisation de sources de rayonnement intense et pulsé (160).

• Deuxième cas limite : la concentration en radicaux libres diminue très peu entre deux impulsions. Dans ce cas, la concentration en radicaux atteint une valeur stationnaire de manière très lente, et donc pas dans le premier régime cinétique. Dans ce cas, la concentration en radicaux libres est directement proportionnelle à la durée de l'irradiation, donc en moyenne à la fréquence. Il semblerait donc dans ce système qu'une concentration stationnaire en radicaux ne soit pas atteinte à l'échelle de la seconde, ce qui conduirait à obtenir une dépendance en la fréquence à l'ordre 1. Pour indication, si l'on prend $[P^{\bullet}]_{\text{pulse}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$ et

$k_{tb} = 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, nous n'avons pas du tout de stabilisation de la concentration radicalaire au bout de 1500 impulsions à 500 Hz (soit 3 secondes), nous obtenons une concentration moyenne en radicaux libres valant $0,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ sur les trois premières secondes d'irradiation. Pour les mêmes paramètres, une concentration en radicaux stationnaire de $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ est obtenue après 2 secondes d'irradiation à 50 Hz et nous obtenons une concentration moyenne en radicaux de $0,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ pour 3 secondes d'irradiation. Ce type de comportement peut expliquer les observations expérimentales que nous avons réalisées.

Il semble donc dans cette hypothèse que l'on ait surestimé le nombre de radicaux créés pendant la durée de l'impulsion du rayonnement et que la valeur de k_{tb} soit faible pour la résine EpAc, probablement de l'ordre de $k_{tb} = 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (dans la mesure où l'on prend $G(R^\bullet)=10$). A titre de comparaison, nous trouvons dans la littérature $k_{tb}=640 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le 1,6 hexanediol diacrylate à 30°C et $k_{tb}=9,7 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le pentaérythritol tétraacrylate (30°C) (170).

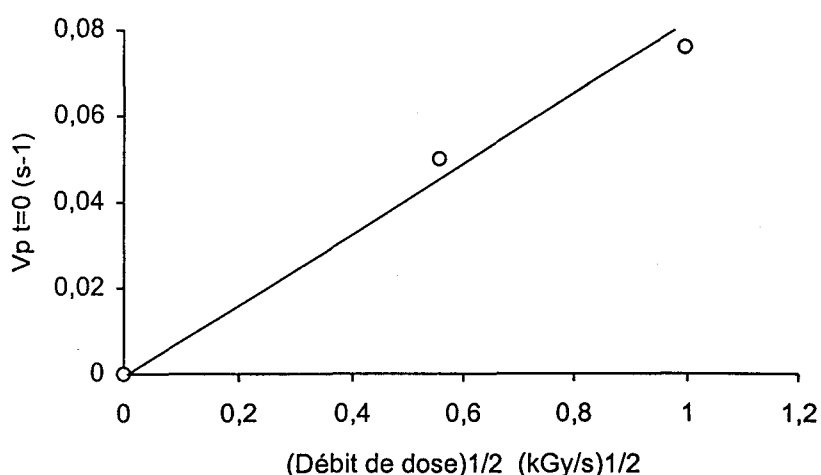
Par ailleurs, Chapiro a montré que pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle, la valeur de $G(R^\bullet)$ passe de 12 à 2 lorsque le débit de dose du rayonnement induisant la polymérisation passe de 10 à 10^3 kGy/s (9).

e) Conclusion

Parmi l'ensemble des hypothèses avancées pour expliquer la différence entre l'influence observée de la fréquence du rayonnement et ce qui est théoriquement attendu, nous retiendrons donc l'hypothèse de valeurs de k_t et de $G(R^\bullet)$ significativement plus faibles que ce à quoi nous nous attendions.

4.2.4 Variation du débit de dose par l'éloignement des échantillons du canon.

Nous avons fait varier le débit de dose en éloignant les échantillons cibles du canon à électrons, tout en gardant la même fréquence de rayonnement appliquée. Nous avons tracé sur le Graphe 53 suivant les vitesses de polymérisation initiales en fonction de la racine carrée du débit de dose moyen du rayonnement.



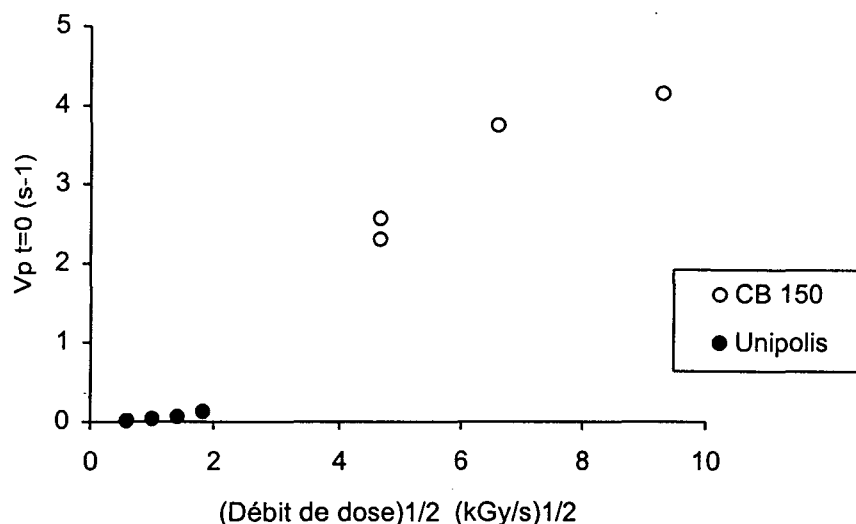
Graph 53 : Vitesse initiale de polymérisation, résine EpAc polymérisée sous film de Pet à Unipolis.

Distance au canon variable. Fréquence 150 Hz. Température 30°C.

Nous observons un bon alignement de $V_{p(t=0)}$ en fonction du débit de dose moyen à Unipolis lorsque la fréquence est fixe. Nous avons cependant très peu de points sur ce graphe. Nous n'avons pas multiplié le nombre de ces mesures, elles peuvent en effet devenir fastidieuses pour un éloignement des échantillons plus important. Cependant, nous confirmons que la vitesse de polymérisation initiale est bien proportionnelle à la racine carrée du débit de dose à Unipolis à fréquence de rayonnement fixe. Nous pouvons finalement affirmer que lors de la polymérisation de la résine EpAc sous rayonnement ionisant à Unipolis, le débit de dose intervenant dans les cinétiques de polymérisation est le débit de dose instantané, qui intervient sur la vitesse de polymérisation à l'ordre $\frac{1}{2}$ dans le premier régime, alors que la fréquence intervient à l'ordre 1.

4.2.5 Comparaison des résultats cinétiques obtenus au laboratoire et à Unipolis.

Nous allons dans ce paragraphe comparer les résultats acquis sur le générateur CB 150 à ceux obtenus dans l'installation industrielle. Nous avons reporté sur le Graphe 54 la vitesse initiale de polymérisation de la résine EpAc sous Unipolis, à température ambiante, ainsi que les vitesses initiales obtenues au laboratoire avec des débits de dose plus faibles (échantillons préparés dans des conditions similaires : polymérisation sous film de Pet), ceci en fonction de la racine carrée du débit de dose moyen (Graphe 54).



Graph 54 : Vitesse initiale de polymérisation, résine EpAc polymérisée sous film de Pet, sous le CB 150 et à Unipolis. Température ambiante.

Les deux séries de résultats ne sont pas directement corrélables. L'efficacité du débit de dose sur la cinétique de polymérisation semble moins importante dans le cas des polymérisations à Unipolis. Nous pouvons penser que les valeurs des $G(R^{\bullet})$ sont dépendantes du débit de dose dans cette gamme de débits de dose instantanés très élevés (9).

Nous étudions dans les pages suivantes l'influence de la température sur la vitesse de polymérisation.

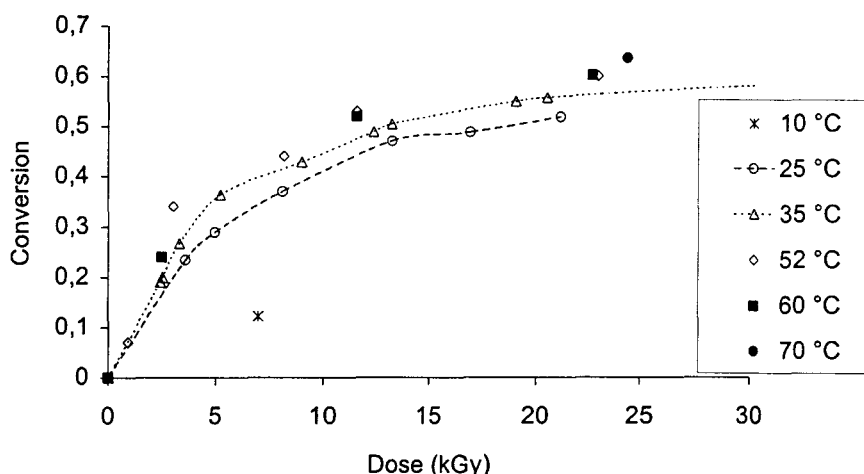
4.3 Résultats en isotherme à température variable à Unipolis (EB)

4.3.1 Mode opératoire

La réalisation de polymérisations à des températures différentes de l'ambiante et bien contrôlées s'est avérée fastidieuse à Unipolis. Les résultats obtenus sont présentés sur le Graph 55 suivant. Ils ne couvrent cependant pas une gamme très large de température. Les échantillons sont des films minces de résine étalés sur face NaCl et recouverts d'un film de Pet.

4.3.2 Cinétique de polymérisation

Les résultats que nous avons obtenus à différentes températures sont présentés sur le Graph 55.



Graph 55 : Vitesse initiale de polymérisation isotherme, résine EpAc polymérisée sous film de Pet, à Unipolis, températures variables.

Nous retrouvons donc, comme lors de l'irradiation sur le générateur CB150 une augmentation de la vitesse de polymérisation en début de réaction lorsque la température est plus élevée.

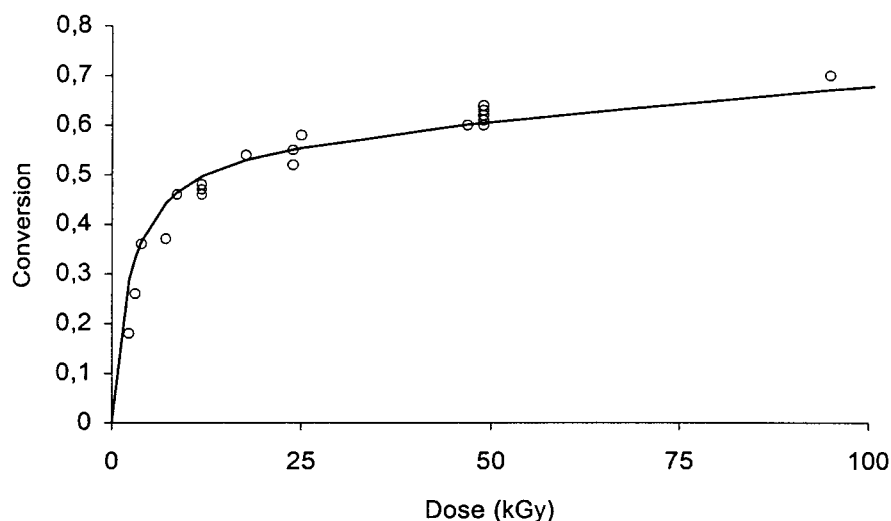
Par analogie aux essais réalisés au laboratoire, nous avons calculé l'énergie d'activation thermique en début de réaction. Nous trouvons $E_{a(t=0)} = 7 \text{ kJ/mol}$, valeur à comparer avec les $4,3 \text{ kJ/mol}$ déterminés lors des essais au laboratoire. Etant donné le nombre de mesures plus faible, les valeurs plus imprécises et couvrant une gamme plus limitée de température, la valeur de l'énergie d'activation mesurée à Unipolis doit être considérée avec prudence.

Jusqu'à présent, nous avons traité le cas des cinétiques de polymérisation sous faisceau d'électrons à Unipolis. Des essais ont également été réalisés en polymérisation sous rayons X, et sont présentés ci-après.

4.4 Polymérisation sous rayons X

4.4.1 Cinétique

Le débit de dose moyen en rayons X est de $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ kGy/s}$ pour une irradiation en mode statique à une distance de 1,5 m du canon, le débit de dose instantané à 500 Hz est de $2,2 \text{ kGy/s}$. Nous présentons ci-après la cinétique de polymérisation obtenue par polymérisation sous RX de films minces (Graph 56).

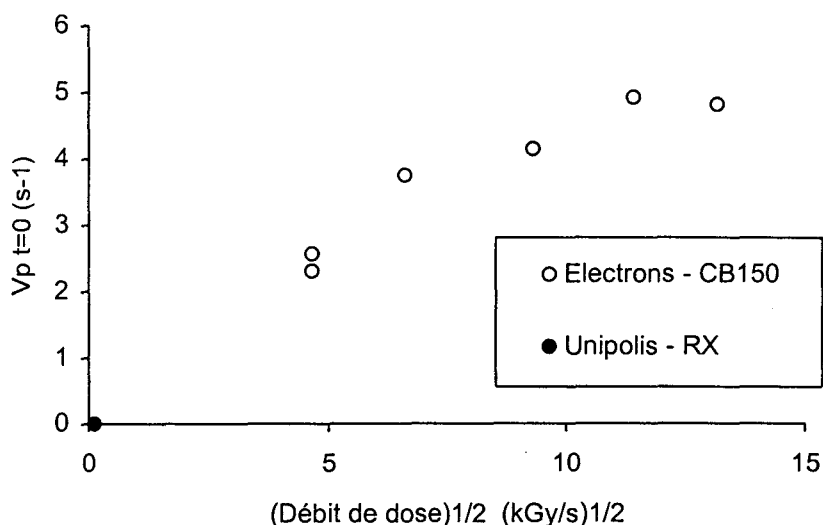


Graphe 56: Cinétique de polymérisation, résine EpAc, sous film de Pet, Unipolis, RX, Fréquence 500 Hz, température initiale 25°C environ.

Nous observons des conversions voisines de celles obtenues en polymérisation sous faisceau d'électrons à dose équivalente. La conversion ultime est néanmoins un peu plus faible (0,8 pour une dose supérieure à 500 kGy).

4.4.2 Analyse cinétique dans le régime 1

Nous avons calculé la vitesse initiale de polymérisation et l'avons tracée en fonction de la racine carrée du débit de dose sur le Graphe 57 suivant. Nous avons comparé cette valeur à celles obtenues lors de polymérisations à faible débit de dose sous le générateur de laboratoire. La relation linéaire entre la vitesse de polymérisation et la racine carrée du débit de dose n'est pas parfaitement vérifiée, même si l'ordre de grandeur est respecté (Graphe 57). Cela peut s'expliquer par la grande différence d'échelle de temps entre les polymérisations en RX ou en électrons qui rend difficile les comparaisons.



Graph 57: Vitesse initiale de polymérisation, résine EpAc polymérisée sous film de Pet, CB 150 et RX à Unipolis. Température ambiante.

Des essais de polymérisation sous rayons X de films minces à température variable n'ont pu être réalisés. Il est en effet difficile de maintenir les échantillons à température élevée pendant de longues durées d'irradiation.

4.5 Conclusion

En conclusion à l'étude cinétique sur films minces dans l'installation industrielle, nous retenons particulièrement les points suivants :

- Dans le cas de la résine EpAc, la fréquence du tir appliqué n'a pas d'influence sur la cinétique, seul le débit de dose instantané intervient sur la cinétique de polymérisation.
- La température influence la polymérisation dans le premier régime cinétique.
- La relation entre vitesse de polymérisation et racine carrée du débit de dose n'est pas parfaitement vérifiée pour des gammes de débit de dose allant des rayons X aux électrons à Unipolis, en passant par les polymérisations sur le générateur CB 150. L'ordre de grandeur est cependant respecté. Les difficultés d'appréciation du débit de dose dans l'installation de laboratoire, les différences énormes d'échelles de mesure, mais aussi les effets de post polymérisation, peuvent être partiellement responsables de cet effet.

Nous allons présenter ci-après un résumé rapide de l'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude cinétique de films minces.

En résumé...

Lors de l'étude cinétique sur films minces de la polymérisation sous rayonnement, nous avons mis en évidence les points particuliers suivants :

- ✓ ***3 régimes cinétiques distincts ont été définis,***
- ✓ ***La relation classique entre la vitesse de polymérisation et la racine carrée du débit de dose a été vérifiée dans les tous premiers instants de la polymérisation (terminaisons bimoléculaires),***
- ✓ ***En fin de polymérisation, la terminaison de la polymérisation se fait par un mécanisme monomoléculaire (occlusion de radicaux),***
- ✓ ***La polymérisation est limitée par la vitrification, qui met un terme au premier régime cinétique à une conversion d'autant plus importante que le débit de dose est élevé (retard à la vitrification),***
- ✓ ***La vitesse de polymérisation dépend de la température suivant une relation d'Arrhénius et les énergies d'activation ont été évaluées dans les différents régimes cinétiques,***
- ✓ ***Dans le cas de la polymérisation sous rayonnement pulsé, la fréquence du tir appliqué intervient à l'ordre 1 sur la vitesse de polymérisation.***

IV. PROPRIETES THERMO-MECANIKUES.

1 INTRODUCTION

Après avoir étudié dans le détail les mécanismes de polymérisation et les relations entre les paramètres du traitement par ionisation (dose, débit de dose, température) et l'avancement de la polymérisation, nous allons étudier les propriétés thermo-mécaniques des matériaux élaborés sous rayonnement. Les propriétés mécaniques des polymères formés à partir de la résine EpAc sont très importantes en vue de son utilisation comme matrice pour des composites thermostables.

La polymérisation entraîne de nombreuses modifications physiques du matériau. La formation du réseau tridimensionnel engendre l'apparition de propriétés mécaniques accessibles. Les réseaux formés sont souvent hétérogènes, nous l'avons vu lors de l'analyse bibliographique. La mesure des propriétés mécaniques nous donnera une information macroscopique sur les propriétés du réseau, ne tenant pas compte de son éventuelle hétérogénéité. Seule une analyse plus détaillée des propriétés viscoélastiques permet de caractériser ce phénomène.

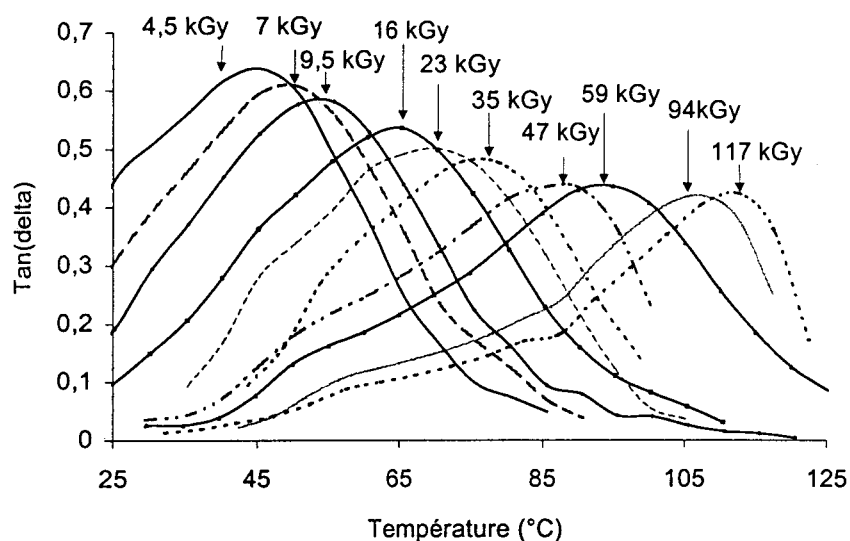
Nous nous sommes donc dans un premier temps intéressés à la mesure de la température de transition vitreuse par analyse thermomécanique dynamique.

2 MESURE DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE

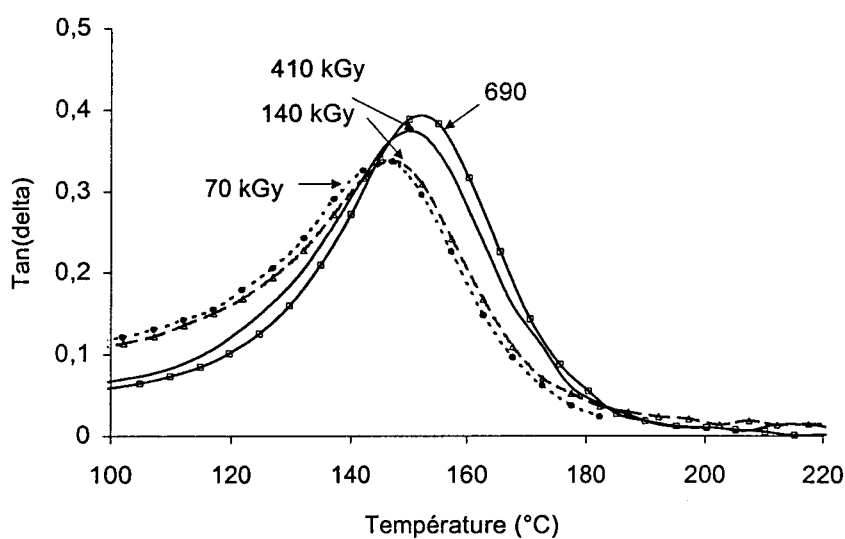
La température de transition vitreuse est une des grandeurs caractéristiques principales des matériaux à hautes tenues mécanique et thermique. Nous avons utilisé l'analyse thermomécanique dynamique pour la mesure de cette température, ceci selon les méthodes détaillées dans le Chapitre 2 (« Méthodes d'analyse »). La température de transition vitreuse est la température correspondant au maximum de la courbe $\tan(\delta) = f(T)$. Les mesures concernant des films polymérisés sur le générateur CB 150 ont été réalisées sur des films minces (50 à 100 microns environ) ; alors que les données relatives à des polymérisations à Unipolis ont été obtenues à partir de plaques de résine polymérisées de 2 mm environ.

2.1 Première approche expérimentale

Nous présentons tout d'abord un exemple de courbes $\tan(\delta) = f(T)$ obtenues pour différents échantillons polymérisés à un débit de dose identique, mais ayant reçu des doses de rayonnement différentes (Graphe 58 et Graphe 59).



Graphe 58 : Variation de $\tan(\delta)$ en fonction de la température, résine EpAc. Générateur CB 150, doses variables, débit de dose : 40 kGy/s. Analyse en traction / compression, Rheometrics RSA II, 1 Hz, 5°C / min.



Graphe 59: Variation de $\tan(\delta)$ en fonction de la température, résine EpAc. Générateur CB 150, doses variables, débit de dose : 200 kGy/s. Analyse en traction / compression, Rheometrics RSA II, 1 Hz, 5°C / min.

Nous vérifions bien sur ces graphes que la température de transition vitreuse (T_g) augmente avec la dose de polymérisation, particulièrement pour des doses allant de quelques kGy à 100 kGy dans le cas des débits de doses présentés.

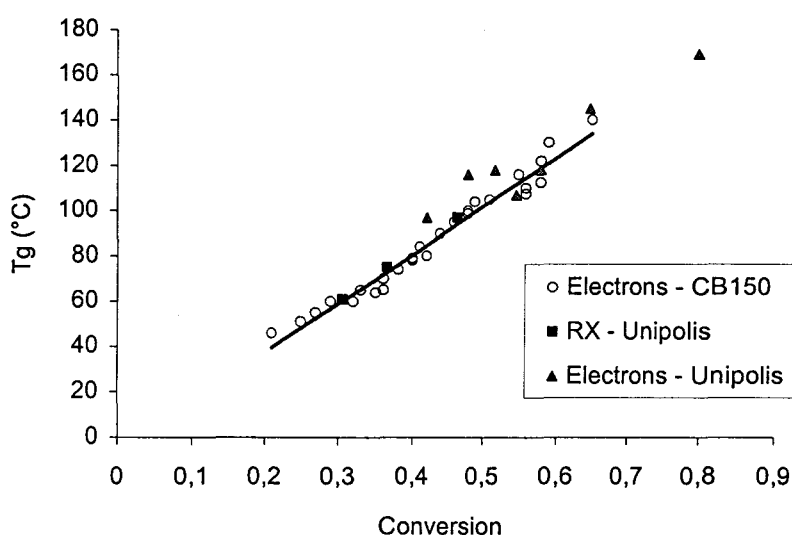
2.2 Avancement de la réaction et température de transition vitreuse

2.2.1 Introduction

Nous avons cherché à corréler les propriétés mécaniques du matériau polymérisé à l'avancement de la polymérisation évalué par mesure de la conversion des fonctions acryliques par spectroscopie infrarouge.

2.2.2 Résultats expérimentaux

Nous avons donc tracé sur le graphe suivant les valeurs de la température de transition vitreuse mesurée par DMTA en fonction de la conversion des fonctions acryliques mesurée par spectroscopie infrarouge. Nous avons réalisé ces expériences pour de nombreux films polymérisés dans des conditions variables au laboratoire, mais aussi sur des échantillons polymérisés à Unipolis, sous faisceau d'électrons ou sous rayons X (Graphe 60).



Graphe 60 : Température de transition vitreuse mesurée par DMTA en fonction de la conversion des fonctions acryliques mesurée par spectroscopie infrarouge. Résine EpAc.

Générateur Electro Curtain CB150 ou CIRCE II. Dose et débit de dose variables.

Le Graphe 60 regroupe des résultats obtenus sur des échantillons polymérisés dans des conditions extrêmement diverses, cependant, nous constatons que la valeur de la transition vitreuse du film polymérisé dépend essentiellement du taux de conversion de la résine et semble indépendante des conditions de polymérisation choisies pour obtenir cette conversion. Il existe une relation bijective entre la valeur de la conversion et celle de la température de transition vitreuse.

Prenant appui sur nos résultats expérimentaux, nous avons établi une relation linéaire entre la Tg et la conversion du matériau, ceci étant vérifié pour les matériaux ayant une Tg accessible à la mesure en DMTA. Nous avons déterminé la relation suivante avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,968$:

$$T_g(^{\circ}\text{C}) = 214,3 \times \pi - 5,56 \quad (53)$$

Une relation linéaire entre Tg et conversion a été utilisée par d'autres auteurs sur des résines acryliques (135) ou époxy (171). Cependant, nous sommes conscients que cette relation ne peut raisonnablement s'étendre à des avancements de réaction très faibles, ni à des conversions élevées, inaccessibles du fait de l'absence de mobilité dans le réseau formé lors de la polymérisation de la résine EpAc. Nous recherchons donc une relation entre structure et propriétés basée sur des considérations physico-chimiques, afin de définir au mieux la relation entre température de transition vitreuse et conversion des fonctions acryliques sur le domaine de conversion total.

2.3 Approches de la relation Tg / conversion

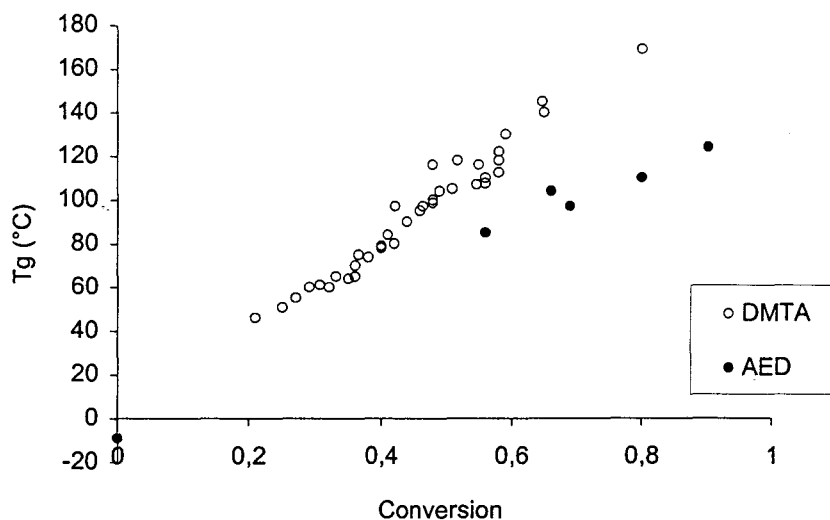
2.3.1 Introduction

De très nombreux travaux ont été consacrés aux relations entre structure et propriétés de matériaux polymères. En ce qui concerne plus particulièrement les relations entre température de transition vitreuse et conversion des fonctions réactives, la plupart des études que nous rencontrons concernent des températures de transition vitreuse mesurées par analyse enthalpique différentielle (AED). Nous avons par conséquent souhaité comparer les mesures de Tg obtenues par AED et par DMTA sur notre matériau afin d'évaluer dans quelle mesure nous pourrions nous appuyer sur ces études théoriques basées sur des considérations calorimétriques.

2.3.2 Relation entre la Tg (AED) et la conversion des fonctions acryliques

L'analyse enthalpique différentielle n'est pas la méthode la plus adaptée à la mesure de la température de transition vitreuse de réseaux fortement réticulés, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2 (« Méthodes d'Analyse »). Nous avons cependant réalisé un certain nombre d'essais et avons reporté les résultats obtenus sur le Graphe 61 suivant, afin de comparer les valeurs de la température de transition vitreuse obtenues par DMTA et par AED. La détection par calorimétrie de la température de transition vitreuse a nécessité de chauffer une première fois l'échantillon à une température supérieure à sa Tg. Cela entraîne une augmentation de la

conversion des fonctions acrylates dans le matériau. La mesure de la conversion que nous présentons en abscisse de ce graphe est donc le résultat d'une analyse spectroscopique effectuée sur l'échantillon après son analyse AED.



Graphe 61 : Température de transition vitreuse mesurée par DMTA ou par AED en fonction de la conversion des fonctions acryliques mesurée par spectroscopie infrarouge. Résine EpAc. Générateur Electro Curtain CB150 ou CIRCE II, dose et débit de dose variables.

Nous constatons que la température de transition vitreuse mesurée par AED est systématiquement inférieure à la celle obtenue par DMTA. Malgré le nombre limité de mesures que nous avons effectué en AED, il semble que la relation T_g / conversion soit globalement translatée lorsque l'on passe d'une analyse calorimétrique à une analyse mécanique. Compte tenu de la difficulté à obtenir des mesures fiables en AED, nous n'avons pas précisé davantage la relation entre ces deux techniques d'analyse.

Nous allons détailler dans les paragraphes suivants les différentes approches théoriques des relations structures / propriétés afin de préciser cette relation que nous avons tout d'abord supposée linéaire dans le cas de la résine EpAc. Les relations appropriées à une étude calorimétrique pourront se translater pour le suivi des T_g mesurées par analyse mécanique.

2.3.3 Approche de Di Benedetto

2.3.3.1 Présentation générale

Différents groupes de recherche ont cherché à introduire des relations entre T_g et taux de réticulation ou de polymérisation de polymères. L'approche réalisée par Di Benedetto et reprise ensuite par Nielsen est la base de très nombreux travaux dans ce domaine (172, 173,

174, 175, 176, 177). Cette étude est basée sur des considérations entropiques. La relation proposée est la suivante :

$$\frac{T_g - T_{gu}}{T_{gu}} = \frac{\left[\frac{E_x}{E_m} - \frac{F_x}{F_m} \right] X_c}{1 - \left[1 - \frac{F_x}{F_m} \right] X_c} \quad (54)$$

Avec :

$T_{gu} = T_g$ d'un polymère linéaire équivalent

E_x/E_m est le rapport des capacités calorifiques des unités monomères réticulées ou non,

F_x/F_m est le rapport des mobilités des unités monomères réticulées ou non à $T=T_g$,

X_c est la fraction de monomère réticulé ou non.

Dans la plupart des cas, lorsque $T=T_g$, la mobilité des segments de matériau réticulé est tout à fait réduite. On a donc $F_x/F_m = 0$.

L'équation proposée par Di Benedetto se simplifie alors pour donner (178) :

$$T_g = T_{gu} \left(1 + K_2 \frac{X_c}{1 - X_c} \right) \quad (55)$$

K_2 est le rapport des capacités calorifiques des unités monomères réticulées ou non à $T=T_g$.

Cette constante, appelée constante de Di Benedetto est quasiment universelle ($0 < K_2 < 1$).

Par ailleurs, dans le cas d'un polymère linéaire, nous avons : $T_g^\pi = T_{g^\infty} - K_1(1 - \pi)$.

D'où nous obtenons finalement :

$$T_g = (T_{g^\infty} - K_1(1 - \pi)) \left(1 + K_2 \frac{X_c}{1 - X_c} \right) \quad (56)$$

où K_1 caractérise donc les groupes pendants, alors que K_2 caractérise la partie réticulée du matériau.

Cette relation a été utilisée par différents auteurs en prenant $X_c = \pi$. Le taux de réticulation d'un polymère est différent de la conversion des fonctions réactives du monomère, cependant cette approximation a donné des résultats tout à fait valables dans différents cas. Dusek a développé un calcul statistique de la fraction réticulée que nous présentons ci-après.

2.3.3.2 Calcul de la fraction réticulée

Cette approche consiste à calculer la fraction de monomère dont i fonctions réactives ont réagi en fonction de la conversion totale des fonctions réactives (π).

X_0 représente donc la fraction monomère, X_1 représente les chaînes pendantes, X_2 représente le polymère linéaire,

Et pour $2 < i < f$, X_i représente les monomères inclus dans le réseau tridimensionnel (f est le nombre de fonctionnalité totale du réactif).

$$\text{Nous avons alors : } X_i = C_f^i \pi^i (1 - \pi)^i \quad (57)$$

Il est également admis que l'on peut établir des relations entre nœuds de réticulation de différents niveaux : par exemple deux embranchements à trois chaînes ont le même effet sur la mobilité qu'un embranchement à quatre chaînes. Donc dans le cas d'un monomère de fonctionnalité 4 ; nous pouvons admettre que : $X_c = X_3 / 2 + X_4$

$$\text{De manière plus générale, Dusek suppose que : } X_c = a_i \sum_{i=3}^f \left(\frac{i}{2} - 1 \right) X_i \quad (58)$$

a_i est la fraction molaire de l'agent polymérisant dans le mélange initial.

Cette approche semble une façon sérieuse d'appréhender le phénomène. Nous obtenons dans le cas de la résine EpAc, une fraction réticulée de 1 dès que la conversion atteint 70 %, ce qui est lié à la fonctionnalité élevée de la formulation.

2.3.3.3 Modèle simplifié

D'autres auteurs ont également utilisé l'approche de Di Benedetto (179, 180) en gardant E_x/E_m et F_x/F_m comme paramètres variables.

Ils posent néanmoins :

$$(E_x/E_m)/(F_x/F_m) = T_{g\infty}/T_{g0} \text{ et } F_x/F_m = \lambda$$

et obtiennent donc :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda x}{1 - (1 - \lambda)x} \quad (59)$$

2.3.4 Approche de Couchman

Une équation semblable a été obtenue par Couchman (181, 182) sur les bases d'une approche entropique. La T_g d'un mélange peut être calculée à partir de la formule suivante :

$$T_g = \frac{\sum X_i \Delta C_{pi} T_{gi}}{\sum X_i \Delta C_{pi}} \quad (60)$$

En considérant qu'un polymère réticulé peut être représenté par un mélange aléatoire équivalent de monomère et de polymère 100 % réticulé (La fraction réticulée vaut x), nous obtenons :

$$T_g = \frac{x\Delta C_{p\infty}T_{g\infty} + (1-x)\Delta C_{p0}T_{g0}}{x\Delta C_{p\infty} + (1-x)\Delta C_{p0}} \quad (61)$$

$$\text{Si l'on pose : } \lambda = \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}} \quad (62)$$

$$\text{Nous obtenons : } \frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda x}{1 - (1 - \lambda)x} \quad (63)$$

2.3.5 Approche de Dusek et Havlicek

Une approche un peu plus empirique de la relation T_g / conversion a été introduit par Dusek et Havlicek (183). Pour un polymère linéaire, nous pouvons calculer la température de transition vitreuse en considérant le matériau comme un mélange de monomère et de polymère 100 % réticulé. Nous pouvons alors appliquer la théorie des mélanges et obtenons :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{(1-\pi)}{T_{g0}} + \frac{\pi}{T_{g\infty}} \quad (64)$$

Dusek et Havlicek ont ensuite proposé pour les polymères réticulés une équation empirique qui découle de ce modèle :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{(1-\pi)}{T_{g0}} + \frac{\pi}{T_{g\infty}} + C\pi(1-\pi) \quad (65)$$

2.3.6 Approche de Bowman

Bowman se base sur la théorie du volume libre établie précédemment par Doolittle pour calculer la T_g de polymère (184). Celle-ci indique que :

$$\text{Pour } T > T_g : V_f = 0,025 + \alpha_f (T - T_g) \quad (66)$$

$$\text{Et pour } T < T_g : V_f = 0,025 \quad (67)$$

$$\text{La fraction polymère est ensuite estimée par (185): } \Phi_p = \frac{\pi(1 - \varepsilon_v)}{(1 - \varepsilon_v\pi)} \quad (68)$$

ε_v est le coefficient de dilatation volumique.

Cela donne finalement la valeur de T_g suivante :

$$T_g = \frac{\alpha_m v_m T_{gm} + (\alpha_p v_p T_{gp} - \alpha_m v_m T_{gm})\pi}{\alpha_m v_m + (\alpha_p v_p - \alpha_m v_m)\pi} \quad (69)$$

Avec :

α_m est le coefficient d'expansion volumique du monomère seul,

α_p est le coefficient d'expansion volumique du polymère 100 % réticulé,

v_m est le volume spécifique du monomère seul,

v_p est le volume spécifique du polymère 100 % réticulé,

T_{gm} est la température de transition vitreuse du monomère seul,

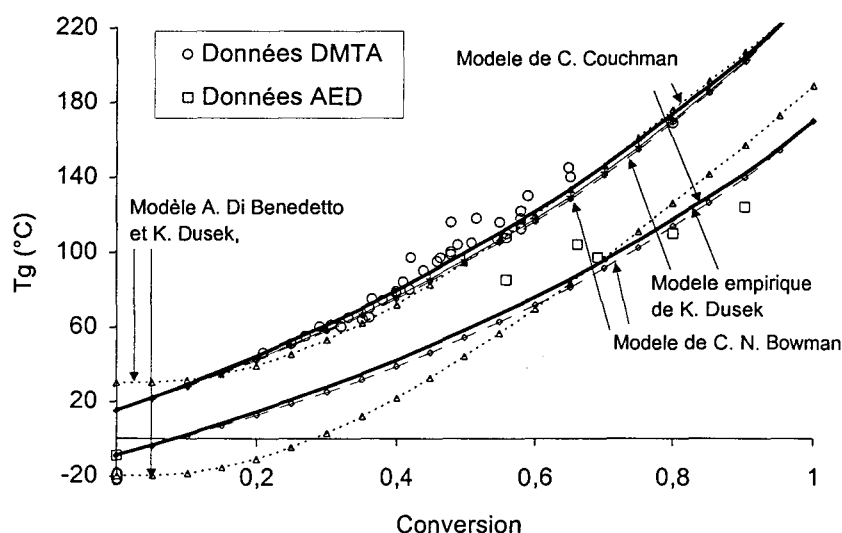
T_{gp} est la température de transition vitreuse du polymère 100 % réticulé.

Nous allons présenter ci-après les résultats que donne l'application de ces théories à notre formulation.

2.3.7 Résultats obtenus avec ces différentes théories.

2.3.7.1 Courbes modèles

Nous présentons sur le graphe suivant les résultats obtenus pour la modélisation de la relation T_g / conversion des fonctions acryliques obtenues à partir des différentes approches théoriques citées ci – dessus.



Graphe 62: Modélisation de la relation entre température de transition vitreuse obtenue par DMTA ou par AED et conversion à partir de différentes approches théoriques. Résine EpAc. Générateur Electro Curtain CB150 ou CIRCE II.

Nous voyons donc que tous les modèles proposés semblent pouvoir décrire l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la conversion avec une bonne correspondance avec les résultats expérimentaux accumulés.

Nous détaillons dans le paragraphe suivant les différentes formulations utilisées ainsi que les paramètres ayant été utilisés pour l'établissement de ces courbes.

2.3.7.2 Paramétrage utilisé

Nous notons que parmi les diverses températures de transition vitreuse utilisées dans ces modèles, seule la T_g du monomère est accessible à l'expérience en AED. Les valeurs de température de transition vitreuses à conversion totale et à conversion nulle en DMTA sont extrapolées car elles ne sont pas mesurables.

• Approche de Bowman

$$T_g = \frac{\alpha_m v_m T_{gm} + (\alpha_p v_p T_{gp} - \alpha_m v_m T_{gm})\pi}{\alpha_m v_m + (\alpha_p v_p - \alpha_m v_m)\pi} \quad (70)$$

<i>Paramètres</i>	T_{gm}	α_m	v_m	$T_{g\infty}$	α_p	v_p
$T_g (DMTA)=f(\pi)$	15 °C	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,87	240 °C	$7,5 \cdot 10^{-7}$	0,95
$T_g (AED)=f(\pi)$	-9°C	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,87	170°C	$7,5 \cdot 10^{-7}$	0,95

Tableau 29 : Valeurs des paramètres pour l'utilisation du modèle proposé par Bowman pour la relation entre T_g et conversion des fonctions acryliques

Les valeurs des coefficients de dilatation et des volumes spécifiques utilisés sont proches de données rencontrées dans la littérature pour des formulations acrylates.

• Modèle empirique de Dusek

$$\frac{1}{T_g} = \frac{(1-\pi)}{T_{g0}} + \frac{\pi}{T_{g\infty}} + C\pi(1-\pi) \quad (71)$$

<i>Paramètres</i>	T_{g0}	$T_{g\infty}$	C
$T_g (DMTA)=f(\pi)$	15 °C	240 °C	10^{-6}
$T_g (AED)=f(\pi)$	-9°C	170°C	10^{-6}

Tableau 30 : Valeurs des paramètres pour l'utilisation du modèle proposé par Dusek et Havlicek pour la relation entre T_g et conversion des fonctions acryliques

• Modèle de Di Benedetto avec calcul de la fraction réticulée de Dusek

$$T_g = (T_{g\infty} - K_1(1 - \pi)) \left(1 + K_2 \frac{X_c}{1 - X_c} \right) \quad (72)$$

Paramètres	$T_{g\infty}$ (polymère linéaire équivalent)	K_1	K_2
T_g (DMTA) = $f(\pi)$	140 °C	110	$0,1 \cdot 10^{-3}$
T_g (AED) = $f(\pi)$	90°C	110	$0,1 \cdot 10^{-3}$

Tableau 31 : Valeurs des paramètres pour l'utilisation du modèle proposé par Di Benedetto pour la relation entre T_g et conversion des fonctions acryliques

• Modèle de Couchman

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda x}{1 - (1 - \lambda)x} \quad (73)$$

Paramètres	T_{g0}	$T_{g\infty}$	λ
T_g (DMTA) = $f(\pi)$	15 °C	240°C	0,6
T_g (AED) = $f(\pi)$	-9°C	170°C	0,6

Tableau 32 : Valeurs des paramètres pour l'utilisation du modèle proposé par Couchman pour la relation entre T_g et conversion des fonctions acryliques

Nous avons utilisé dans ce modèle la valeur de la conversion à la place de la valeur du taux de réticulation x .

Le paramètre λ a été calculé à partir des ΔC_p mesurés en AED.

2.3.8 Critique des différentes approches présentées

- L'approche de Bowman semble donner des résultats satisfaisants, mais les bases théoriques de son calcul s'appliquent seulement à des polymères linéaires. Même si cette approche peut s'étendre à des polymères réticulés (Bowman présente cette théorie pour des diacrylates), cet aspect peut être discuté.

- L'approche empirique faite par Dusek et Havlicek donne des résultats tout à fait satisfaisants, elle est d'un formalisme assez simple mais présente l'inconvénient d'être purement empirique.

- L'approche de Di Benedetto, en intégrant le calcul de la fraction réticulée proposé par K. Dusek semble pertinente. Cependant cette approche s'avère très compliquée dans son formalisme et donc d'un emploi peu commode.

- L'approche entropique de Di Benedetto, utilisée par Pascault, et introduite un peu différemment par Couchman est celle qui nous semble présenter le plus d'avantages. En effet, elle s'avère être basée sur une théorie solide, utilisée par différentes équipes pour des polymères fortement réticulés, tout en se présentant dans un formalisme relativement simple, particulièrement lorsque l'on utilise la conversion à la place du taux de réticulation dans la formulation. C'est également dans ce formalisme que les paramètres de modélisation que nous avons utilisés ont un sens physique le plus évident. Cette approche est donc celle que nous retiendrons pour la suite de nos travaux.

2.4 Conclusion

Nous avons donc étudié dans le détail la relation entre la température de transition vitreuse, paramètre macroscopique qui reflète l'état du réseau polymère et l'avancement chimique de la polymérisation pour la formulation EpAc. Nos expériences ont établi que la température de transition vitreuse pouvait être considérée comme ne dépendant que de la conversion des fonctions réactives, indépendamment de la manière dont le matériau a été obtenu. Ceci a été montré en considérant des matériaux élaborés dans des conditions très diverses, dans l'installation industrielle ou au laboratoire. Cette étude a été menée de manière expérimentale et confrontée aux différents modèles théoriques rencontrés dans la littérature. Le choix d'un modèle particulier a été retenu et celui-ci sera utilisé ultérieurement dans la phase de modélisation.

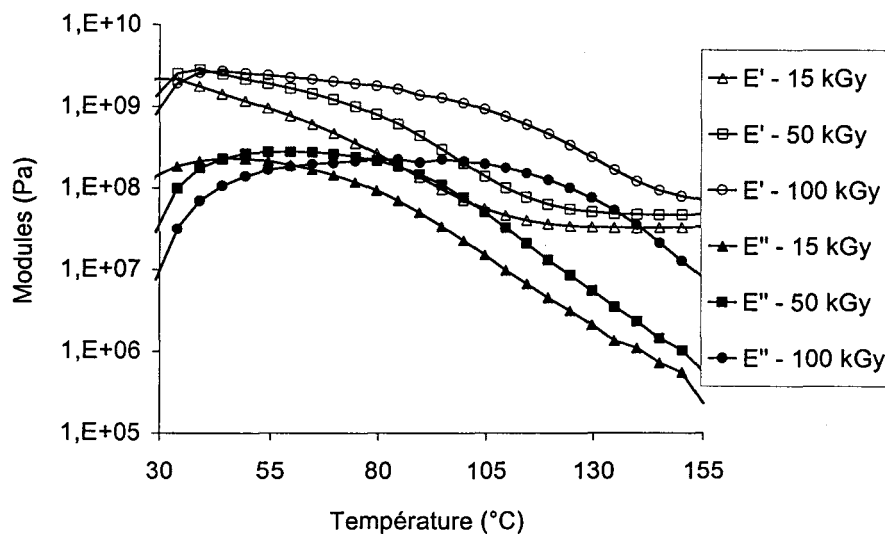
Dans la partie suivante, nous allons aborder différents aspects de la viscoélasticité des polymères qui ont été négligés dans cette partie exclusivement consacrée à la mesure de la température de transition vitreuse.

3 AUTRES ASPECTS DE LA VISCOELASTICITE DES POLYMERES

3.1 Exploitation de la mesure des modules

3.1.1 Modules de perte et de conservation

Nous présentons sur le Graphe 63 suivant la variation des modules de perte et de conservation en fonction de la température de sollicitation pour des échantillons ayant reçu des doses de rayonnement différentes.

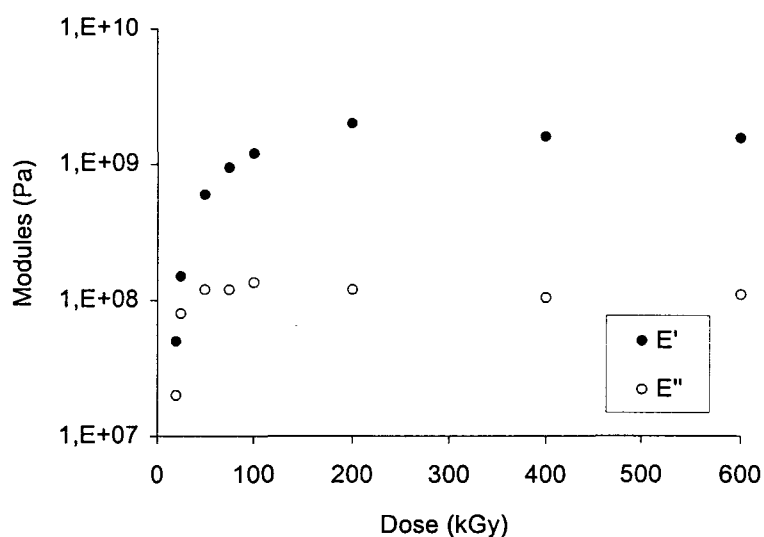


Graphe 63 : Variation des modules de conservation et de perte avec la température

Générateur CB150, doses de rayonnement variables, débit de dose : 190 kGy/s.

Analyse en traction / compression, Rheometrics RSAII, 1Hz, 5 °C/min.

Nous observons sur le Graphe 63 un accroissement de la valeur du module lorsque la dose de polymérisation augmente, preuve de la formation d'un réseau aux propriétés mécaniques accrues. Les valeurs de module d'élasticité E' mesuré à 75°C pour des échantillons soumis à des doses d'ionisation comprises entre 10 et 400 kGy font apparaître une augmentation de E' avec la dose jusque 200 kGy, puis une très légère diminution aux fortes doses qui pourrait révéler l'intervention de phénomènes de dégradation (voir Graphe 64 ci - après). Néanmoins, si l'on s'en tient aux résultats des mesures de la fraction de gel, il n'y a pas d'indication nette de la dégradation du matériau à forte dose.



Graph 64 : Variation des modules de charge et de perte de la résine EpAc en fonction de la dose de polymérisation. Générateur Electro Curtain CB150. Débit de dose : 190 kGy.s⁻¹. Valeurs mesurées à 75°C par DMTA. Analyse en traction / compression, Rheometrics RSAII, 1Hz, 5 °C/min.

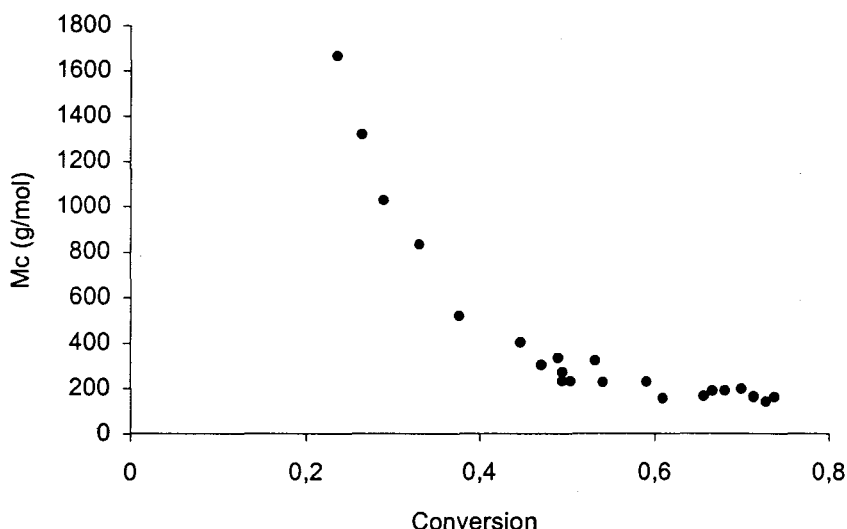
3.1.2 Calcul de la masse entre nœuds de réticulation.

La mesure du module de conservation au plateau caoutchoutique, E'_c permet d'évaluer la masse entre nœuds de réticulation M_c à partir de l'équation simplifiée relative à l'élasticité caoutchoutique suivante (voir Chapitre 2 « Méthodes d'analyse ») :

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E'_c} \quad (74)$$

ρ étant la masse volumique du matériau, T la température et R la constante des gaz parfaits.

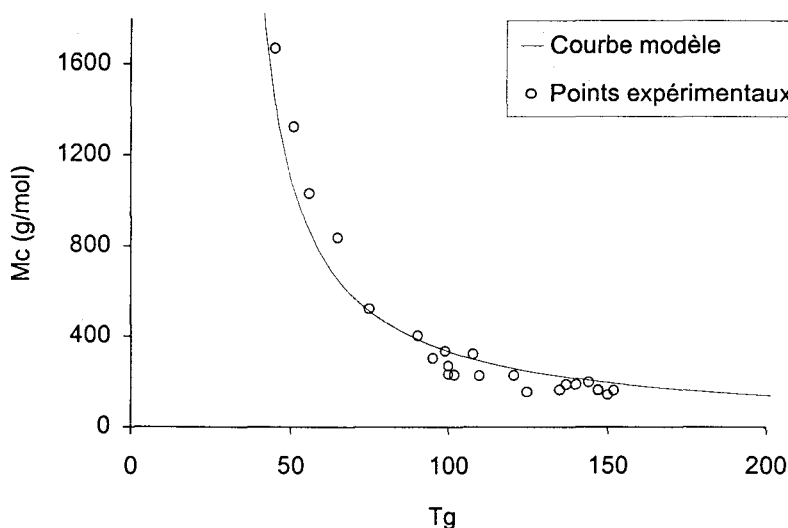
Nous avons donc calculé la valeur de la masse entre nœuds de réticulation pour différents échantillons polymérisés dans des conditions diverses et l'avons représentée en fonction de la conversion des fonctions acryliques dans le matériau (Graph 65).



Graph 65: Variation de la masse entre nœuds de réticulation en fonction de la conversion des fonctions acryliques. Résine EpAc. Conditions de polymérisation diverses.

Nous observons une décroissance très rapide de la masse entre nœuds de réticulation avec l'augmentation de la conversion des fonctions acryliques, confirmant la densification extrêmement rapide du réseau polymère. La masse entre nœuds de réticulation atteint une valeur faible, du même ordre de grandeur que celle obtenue par polymérisation thermique de réseaux époxy (186).

Nous avons tracé sur le Graphe 66 la valeur de la masse entre nœuds de réticulation en fonction de la température de transition vitreuse mesurée par DMTA.



Graph 66 : Variation de la masse entre nœuds de réticulation en fonction de la température de transition vitreuse du matériau (DMTA). Résine EpAc. Conditions de polymérisation diverses.

Cette relation peut être modélisée par l'équation de Fox - Loshaek, basée sur des considérations de volume libre (187) :

$$T_g = T_{gl} + \frac{K_R}{M_c} \quad (75)$$

T_{gl} est la température d'un polymère de masse entre nœuds de réticulation infinie. K_R est une constante caractéristique du matériau considéré.

Nous avons obtenu la courbe modèle présentée sur le Graphe 66 en prenant respectivement :

$T_{gl} = 28^\circ\text{C}$ et $K_R = 28 \cdot 10^3 \text{ K.g.mol}^{-1}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par Verdu pour des systèmes époxy-amines (188, 189). Celui-ci a comparé différentes approches théoriques de la relation entre T_g (mesurée par DSC) et masse entre nœuds de réticulation. Les résultats obtenus ont conduit les auteurs à favoriser l'approche théorique de Di Marzio, reformulée de la manière suivante par Cook (190) :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{gl}} \left(1 - \frac{K_{DM} F}{M_c} \right) \quad (76)$$

T_{gl} est la température d'un polymère de masse entre nœuds de réticulation infinie. $K_{DM} F$ est une constante caractéristique du polymère étudié. Pour la résine EpAc, nous avons déterminé $T_{gl} = 28^\circ\text{C}$ et $K_{DM} F = 70 \text{ g.mol}^{-1}$. Cependant, dans notre cas, l'approche de Di Marzio est un peu moins satisfaisante du point de vue du suivi des résultats expérimentaux.

Nous retiendrons particulièrement de cette étude la décroissance rapide de la masse entre nœuds de réticulation lors de la polymérisation, ainsi que la valeur faible de la masse entre nœuds de réticulation atteinte pour des conversions des fonctions acryliques supérieures ou égales à 60 %, phénomènes qui traduisent la formation rapide d'un réseau dense.

3.2 Evaluation de l'hétérogénéité des réseaux formés

3.2.1 Introduction

Nous avons noté lors de l'analyse bibliographique que les réseaux polymères obtenus dans le cadre de la polymérisation radicalaire de matrices organiques résultaient de la formation de microgels, ce qui entraîne le plus souvent une hétérogénéité importante des matériaux finis. Ce phénomène n'a pas été pris en compte jusqu'à présent.

L'étude des caractéristiques viscoélastiques permet d'accéder à de nombreuses informations quant à la structure des réseaux polymères, et notamment leur hétérogénéité. Nous n'avons

pas réalisé de mesures DMTA en fréquence de sollicitation variable, ce qui aurait permis d'accéder au paramètre β , caractéristique de l'homogénéité du matériau analysé (191).

$$E' = E_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (77)$$

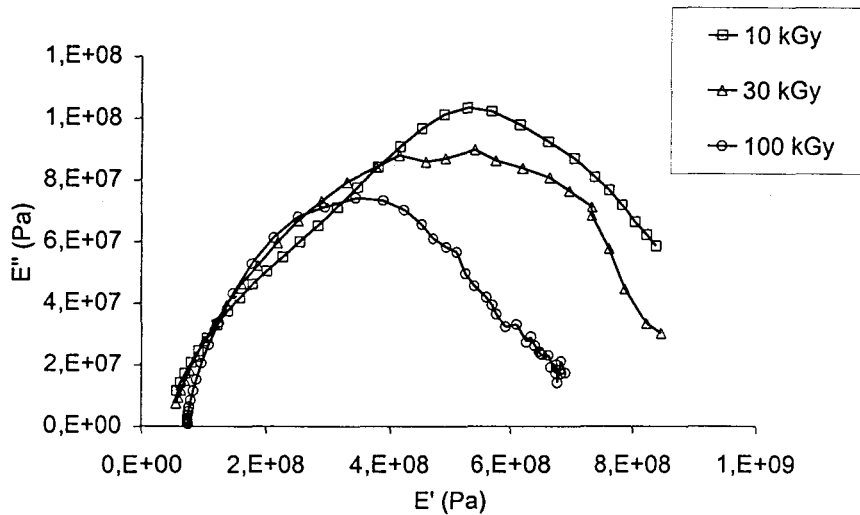
τ est le temps de relaxation des chaînes macromoléculaires, β est un paramètre directement relié à la largeur de la distribution des temps de relaxation.

Cependant, l'analyse des courbes $\tan(\delta) = f(T)$ et des diagrammes de Cole-Cole peut donner certains indices du caractère homogène ou non de la polymérisation (voir Chapitre 2, « Méthodes d'Analyses »).

3.2.2 Résultats

L'équation relative au tracé d'un diagramme Cole-Cole, et donc l'évaluation de tous les paramètres caractéristiques de ce graphe est relativement difficile à déterminer et nécessite une simulation numérique dans le plan complexe (192, 193, 194).

Nous présentons sur le Graphe 67 un diagramme de Cole-Cole dans le cas d'échantillons polymérisés à Unipolis par accumulation de doses de 10 kGy. Nous avons regroupé dans le Tableau 33 les valeurs des paramètres les plus sensibles et les plus pertinents dans le cadre de cette analyse.



Graphe 67: Diagramme de Cole-Cole. Résine EpAc. Générateur CIRCE II.

Polymérisation par accumulation de dose de 10 kGy. Irradiation en mode dynamique.

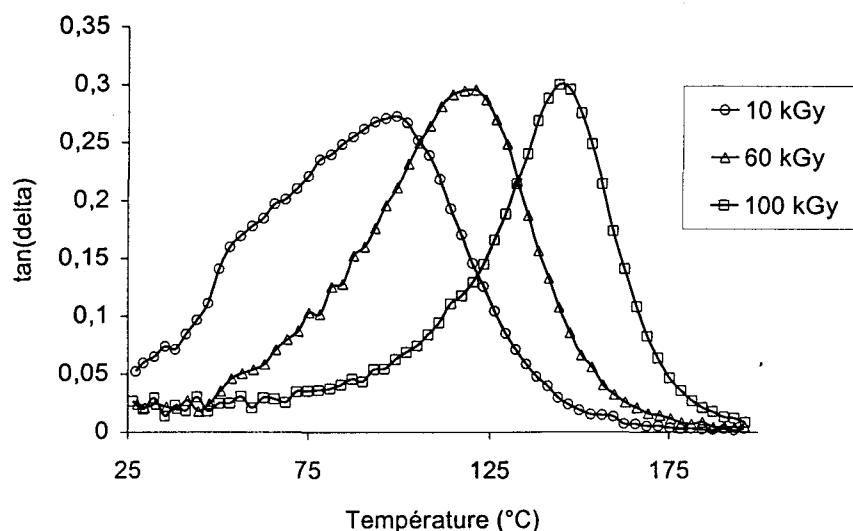
Analyse en traction / compression, Rhéométrie RSAII, 1Hz, 5 °C/min.

Dose (kGy)	E_0 (Pa)	E_∞ (Pa)	h	$I=(E_\infty - E_0)/E_0$
10	$2,6 \cdot 10^7$	$10 \cdot 10^8$	0,44	40
30	$3,9 \cdot 10^7$	$9,4 \cdot 10^8$	0,51	23
60	$5,1 \cdot 10^7$	-	0,57	-
100	$6,8 \cdot 10^7$	$7,5 \cdot 10^8$	0,65	10

Tableau 33 : Valeurs de certains paramètres du diagramme de Cole-Cole, résine EpAc.

Générateur CIRCE II, polymérisation par accumulation de dose de 10 kGy. Irradiation en mode dynamique.

Les valeurs que nous trouvons pour h sont cohérentes avec le résultat obtenu par Cavaillé qui donne $h = 0,6$ pour un polymère époxy (195). h est un paramètre qui traduit la présence de mobilités secondaires (enchevêtrements) : h diminue lorsque la densité des enchevêtrements augmente (196). I_R est caractéristique de l'amplitude de la relaxation mécanique qui diminue lorsque la réticulation augmente. Lors de la polymérisation fractionnée de la résine EpAc sous rayonnement ionisant, nous avons donc une diminution des mobilités secondaires alors que le degré de réticulation du matériau augmente. Dans ce contexte, nous pouvons attribuer la forme du pic de $\tan(\delta)$ observée pour le matériau ayant reçu la dose la plus faible au caractère hétérogène du matériau (Graphe 68).



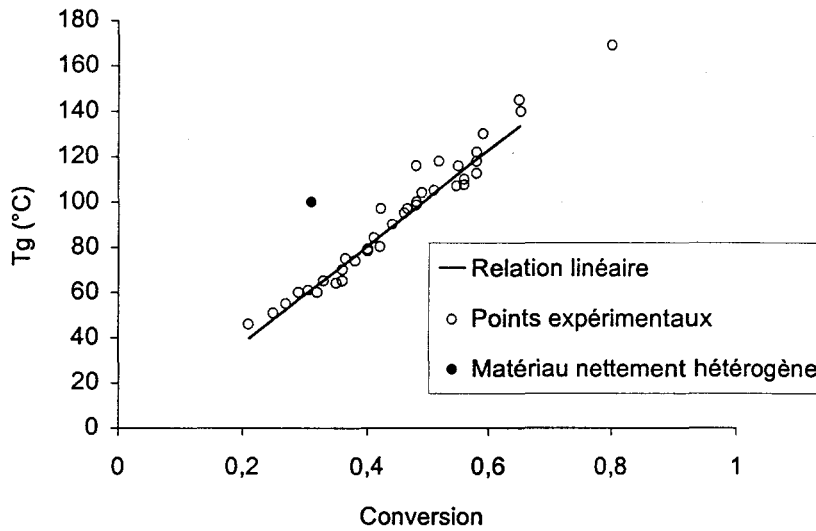
Graphe 68 : Variation de $\tan(\delta)$ en fonction de la température de sollicitation. Résine EpAc,

Générateur CIRCE II, polymérisation par accumulation de dose de 10 kGy. Irradiation en mode dynamique.

Analyse en traction /compression, Rhéométrie RSAII, 1Hz, 5 °C/min.

Le matériau polymérisé à 10 kGy présente précisément un couple (T_g , π) décalé par rapport à la relation T_g / conversion que nous avons déterminée précédemment (Graphe 69). Ceci est lié au caractère fortement hétérogène du polymère, la valeur du maximum de la courbe de

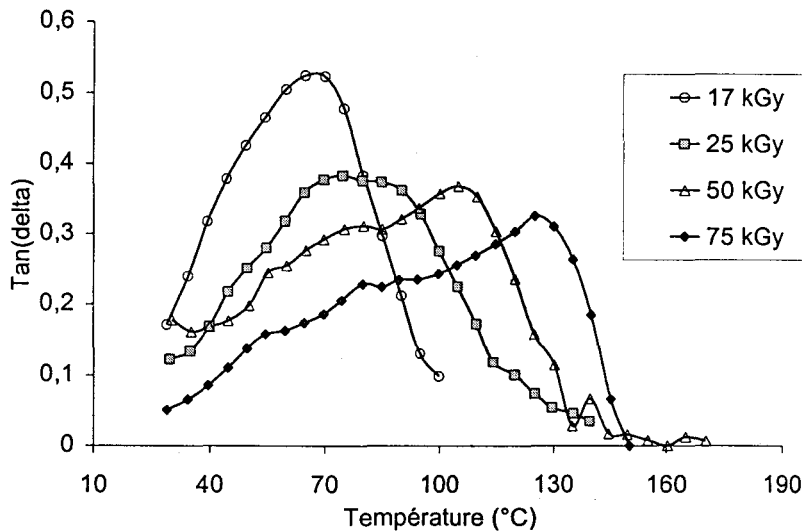
$\tan(\delta)$ étant caractéristique des microgels les plus réticulés, alors que la conversion est une mesure de la quantité moyenne de fonctions acrylates ayant réagi.



Graph 69 : Variation de la température de transition vitreuse mesurée par DMTA en fonction de la conversion des fonctions acryliques mesurée par spectroscopie infrarouge. Résine EpAc.

Générateur Electro Curtain CB150 ou CIRCE II. Dose et de débit de dose variables

Par ailleurs, nous avons réalisé les tracés des diagrammes Cole-Cole pour des échantillons ayant été polymérisés en un seul passage sous le rideau d'électrons du générateur CB 150, mais ayant reçu des doses de polymérisation différentes. Nous présentons sur le Graph 70 la variation de $\tan(\delta)$ et dans le Tableau 34 les valeurs du paramètres h pour ces matériaux.



Graph 70 : Variation de $\tan(\delta)$ en fonction de la température de sollicitation.

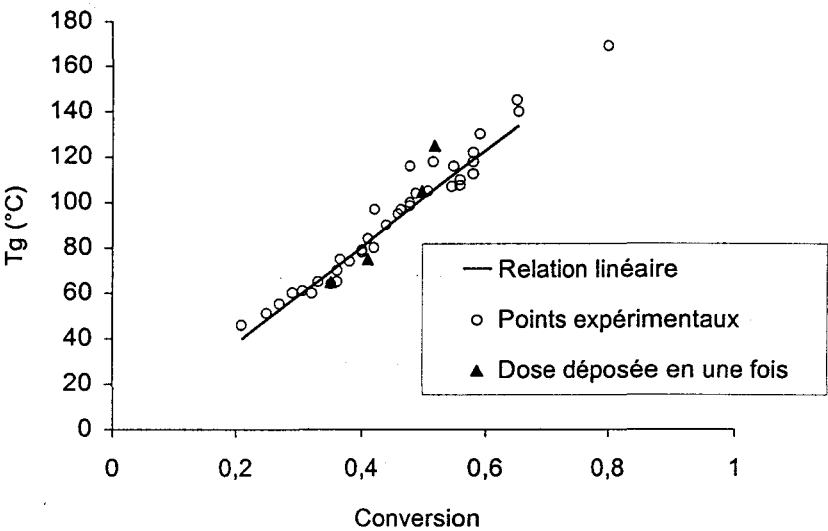
Générateur Electro Curtain CB 150, résine EpAc, Application de la dose en une fois, débit de dose : 190 kGy/s.

Analyse en traction /compression, Rhéométrie RSII, 1Hz, 5 °C/min.

<i>Dose (kGy)</i>	17	25	50	75
<i>h</i>	0,73	0,72	0,52	0,43

Tableau 34 : Valeurs du paramètre *h* du diagramme de Cole-Cole, résine EpAc,
Générateur Electro Curtain CB150, application de la dose en une fois, débit de dose : 190 kGy/s.

Dans ce cas, nous constatons que les mobilités secondaires et la réticulation du matériau augmentent toutes les deux avec la dose de polymérisation. Nous avons tracé les valeurs des couples *Tg* / π correspondant à ces matériaux (Graphe 71).



Graphe 71 : Variation de la température de transition vitreuse mesurée par DMTA en fonction de la conversion des fonctions acryliques mesurée par spectroscopie infrarouge. Résine EpAc.
Générateur Electro Curtain CB150 ou CIRCE II. Dose et de débit de dose variables.

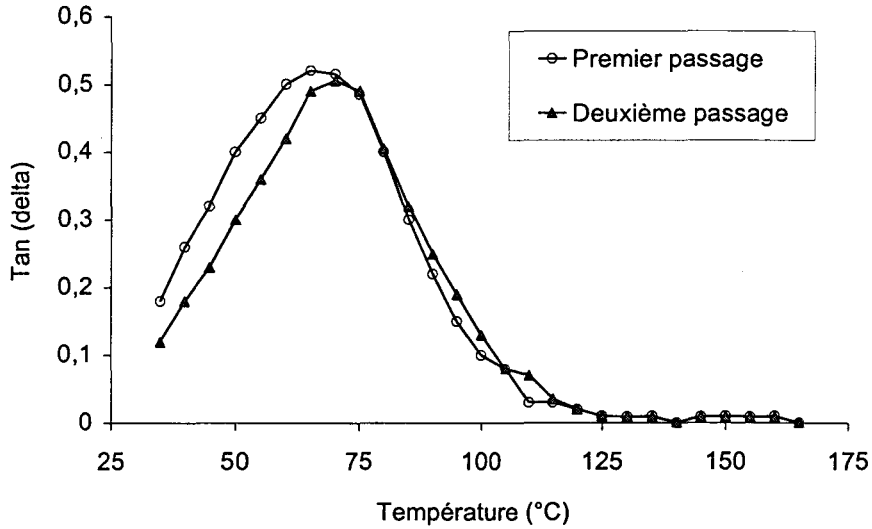
L’hétérogénéité semble moins nette que dans le cas précédent, cependant nous notons que lorsque la dose est déposée en une seule fois, le matériau est d’autant plus réticulé et de manière d’autant plus hétérogène que la dose déposée est importante.

Pour conclure cette étude, les résultats que nous observons sont tout à fait cohérents avec l’hypothèse de formation des réseaux par l’intermédiaire de microgels. L’hétérogénéité diminue avec la dose de manière très nette lorsque celle – ci est déposée en plusieurs fois. Il semble également que les matériaux polymérisés par une irradiation sous électrons à Unipolis soient plus hétérogènes pour des doses faibles que ceux polymérisés sous le générateur CB 150. Nous pensons que le matériau est d’autant plus hétérogène en début de polymérisation que le débit de dose est élevé.

Nous avons également étudié l’influence d’un traitement thermique sur la valeur de la transition vitreuse mesurée par DMTA.

3.3 Effet d'un post traitement thermique sur les propriétés mécaniques

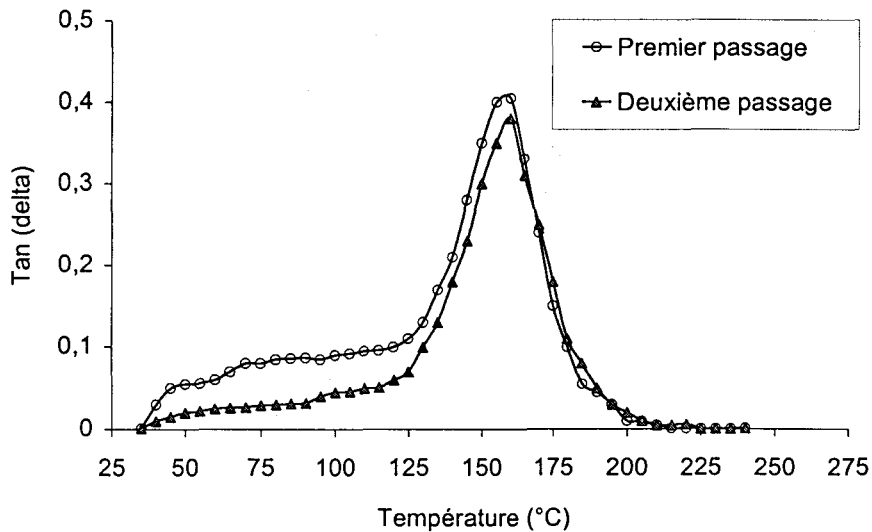
Nous avons réalisé deux essais DMTA consécutifs sur divers échantillons ayant été polymérisés sous ionisation dans des conditions variables. Les courbes obtenues pour des échantillons ayant reçu des doses de 14, 570 et 710 kGy sont représentées sur les Graphe 72, Graphe 73 et Graphe 74 ci-après.



Graph 72 : Variation de $\tan(\delta)$ en fonction de la température.

Générateur CB 150, Dose reçue par l'échantillon : 14 kGy, débit de dose : 37 kGy.s^{-1} .

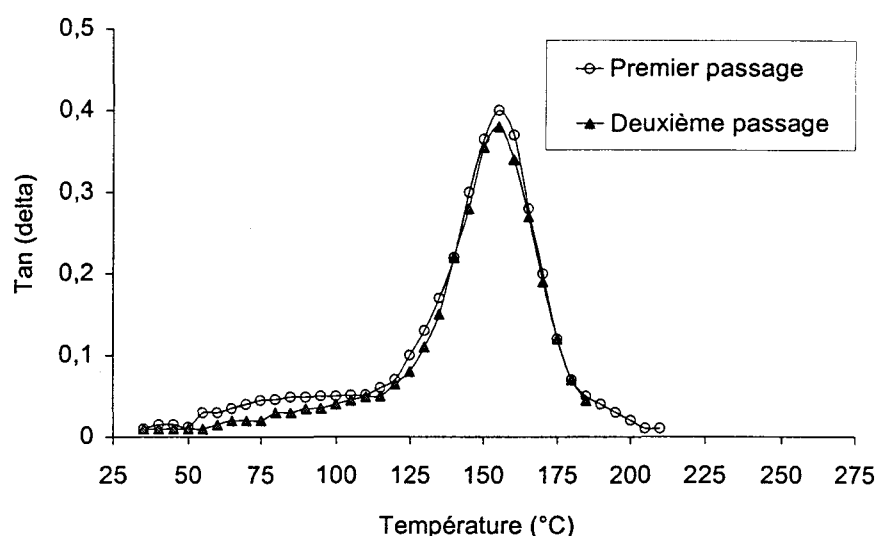
Analyse en traction / compression, Rhéomètres RSAII, 1Hz, 5°C/min , deux analyses DMTA consécutives.



Graph 73: Variation de $\tan(\delta)$ en fonction de la température.

Générateur CB 150, Dose reçue par l'échantillon : 570 kGy, débit de dose : 190 kGy.s^{-1} .

Analyse en traction / compression, Rhéomètres RSAII, 1Hz, 5°C/min , deux analyses DMTA consécutives.



Graph 74: Variation de $\tan(\delta)$ en fonction de la température.

Générateur CB 150, Dose reçue par l'échantillon : 710 kGy, débit de dose : 190 kGy.s^{-1} .

Analyse en traction / compression, Rhéométrie RSAII, 1Hz, 5°C/min , deux analyses DMTA consécutives.

Dans le cas d'un échantillon ayant reçu une dose de polymérisation faible (14 kGy), nous constatons que l'élévation de température entraîne une augmentation du taux de conversion, et, par conséquent, la température de transition vitreuse que nous mesurons au deuxième passage est plus élevée. Nous observons encore cette augmentation pour un échantillon ayant reçu une dose de 570 kGy. L'élévation de température lors du premier passage DMTA a permis aux radicaux piégés dans la résine de réagir. Pour un échantillon ayant reçu une dose d'irradiation de 710 kGy, nous ne constatons pas d'évolution de la température de transition vitreuse lors du deuxième passage DMTA. Nous n'avons plus d'augmentation de la réticulation liée à la libération de radicaux piégés dans la matrice. Ceci est dû à l'état très réticulé du polymère à ce stade.

4 CONCLUSION SUR LES ANALYSES MECANQUES

Lors de la polymérisation, il y a formation d'un réseau dense qui assure des propriétés mécaniques élevées. Nous avons par ailleurs mis en évidence une relation bijective entre température de transition vitreuse et conversion des fonctions réactives. Cette relation a été validée par de nombreux essais et est valable pour des matériaux qui ne sont pas fortement hétérogènes.

Nous avons présenté sur la page suivante un résumé de l'ensemble des résultats obtenus.

En résumé...

Lors de l'étude des propriétés mécaniques des polymères élaborés sous rayonnement à partir de la formulation EpAc, nous avons noté les points suivants :

- ✓ ***Il existe une relation bijective entre la température de transition vitreuse du polymère et la conversion chimique des fonctions réactives, ceci quelles que soient les conditions de polymérisation. Cette relation a été mise en évidence au terme de nombreuses mesures dans des conditions très différentes (dose, débit de dose, température, géométrie des échantillons),***
- ✓ ***La masse entre nœuds de réticulation des réseaux formés a été évaluée et reliée à la conversion des fonctions réactives,***
- ✓ ***Une première approche du caractère hétérogène de la polymérisation a été menée,***
- ✓ ***Une légère augmentation de la température de transition vitreuse après élévation de température du matériau a été mise en évidence, particulièrement à avancement chimique faible.***

V. MODELISATION.

1 INTRODUCTION

Nous avons étudié dans les chapitres précédents les aspects les plus fondamentaux de la polymérisation sous rayonnement de la résine EpAc. Les aspects cinétiques ont été examinés et les propriétés mécaniques du polymère ont été corrélées à l'avancement de la réaction. Nous allons donc dans cette dernière partie finaliser la modélisation de la polymérisation de la résine EpAc sous rayonnement. Nous allons premièrement présenter une analyse bibliographique concernant la modélisation des polymérisations.

2 ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

La description cinétique complète d'une réaction consiste à établir un système d'équations cinétiques appropriées au système étudié, à déterminer les ordres réactionnels, les constantes de vitesse et les énergies d'activation correspondantes. Les études cinétiques sont réalisées de préférence en mode isotherme. En effet, cela permet de distinguer plus facilement les différents mécanismes réactionnels souvent complexes et concomitants lors des réactions. Selon les objectifs à atteindre, les modèles cinétiques peuvent être phénoménologiques ou mécanistiques. Ces deux types de modèles ont des finalités tout à fait différentes :

- Un modèle phénoménologique a pour but la mise au point ou le contrôle d'un procédé, ceci afin de garantir l'obtention d'un résultat visé. Il traduit les principales caractéristiques des cinétiques globales de réaction, ignorant les étapes élémentaires du mécanisme.

- Les modèles mécanistiques ont pour objectif la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu. Ils sont construits à partir des cinétiques des étapes élémentaires, de cette façon, ils possèdent un caractère plus « réels ». S'ils ne sont pas forcément meilleurs dans la prédiction, ils se révèlent forcément plus intéressants quant à leur interprétation. Certains modèles mécanistiques nécessitant la connaissance d'un grand nombre de paramètres sont exposés dans la littérature (197, 198). Si beaucoup d'entre eux sont très complexes, certains modèles peuvent être appliqués plus facilement.

En raison de la nature complexe des réactions étudiées, les modèles phénoménologiques sont souvent utilisés pour décrire ces systèmes.

2.1 Modèles mécanistiques

Dans notre cas, il paraît illusoire de proposer un modèle mécanistique complet. En effet, les phénomènes chimiques et physiques intervenant au cours des polymérisations réticulantes sous ionisation sont nombreux et interdépendants, donc difficile à analyser séparément. La littérature récente dans le domaine des photopolymérisations sous UV confirme l'actualité et la complexité du problème rencontré (199). En effet, lors de la polymérisation, les étapes élémentaires d'amorçage, de propagation et de terminaison sont perturbées par les phénomènes de gélification, de vitrification, d'autoaccélération, et par le mode de terminaison... De plus, l'amorçage sous rayonnement ionisant peut présenter des particularités par rapport aux photopolymérisations dans la mesure où le monomère (plus précisément la fonction acrylate) participe à l'étape de formation des radicaux libres primaires. Un modèle prenant en compte tous ces paramètres se révélerait donc de manière certaine trop complexe ou se limiterait à des domaines d'application restreints, ce qui réduirait considérablement son utilité.

2.2 Modèles phénoménologiques

Il existe des modèles phénoménologiques qui vont nous permettre d'intégrer progressivement les fonctions qui corrèleront la conversion ou la vitesse instantanée aux variables retenues précédemment.

2.2.1 Description.

Les modèles phénoménologiques sont basés sur une relation de base qui relie la vitesse de conversion à une fonction de la fraction molaire en fonctions réactives.

$$\frac{d\Pi}{dt} = k f(\Pi) \quad (78)$$

Ils se classent en général en deux grandes catégories :

- Certains font intervenir des réactions d'ordre n , la vitesse de conversion est alors proportionnelle à la fraction molaire n'ayant pas réagi.

$$\frac{d\Pi}{dt} = k (1 - \Pi)^n \quad (79)$$

- D'autres font intervenir une autocatalyse :

$$\frac{d\Pi}{dt} = k \Pi^m (1 - \Pi)^n \quad (80)$$

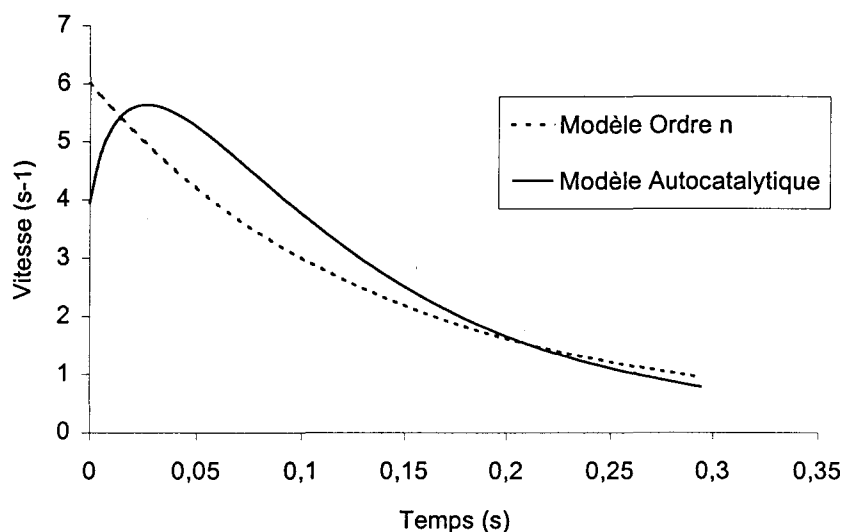
Le modèle le plus général des réactions autocatalytiques se présente comme suit (200) :

$$\frac{d\Pi}{dt} = (k_1 + k_2 \Pi^m)(1 - \Pi)^n \quad (81)$$

De façon générale, les constantes de vitesse de réaction sont souvent présentées suivant une loi d'Arrhénius (201, 202) :

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (82)$$

Les deux grands types de modèles phénoménologiques présentent le type d'évolution représenté sur le graphique ci-dessous en ce qui concerne la vitesse de réaction :



Graph 75 : Allure type de la vitesse de réaction, exprimée suivant un modèle autocatalytique ou suivant un modèle d'ordre n.

Dans la littérature, c'est le modèle autocatalytique le plus simple qui est utilisé le plus souvent (203).

3 PROPOSITION DE MODELE POUR NOTRE SYSTEME

3.1 Préliminaires

Nous présentons ici la démarche qui nous a conduits à l'élaboration du modèle semi phénoménologique pour lequel nous avons opté.

3.1.1 Introduction

L'objectif fixé est donc de modéliser la polymérisation sous rayonnement de la résine EpAc. L'équation modèle exprimera la vitesse de polymérisation en fonction de la durée de l'irradiation et prendra en compte l'influence de tous les paramètres identifiés comme pesants sur le comportement cinétique.

3.1.2 Expression de la vitesse de polymérisation

Rappelons tout d'abord la définition générale de la vitesse de polymérisation, R_p , qui exprime la vitesse de disparition du monomère :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][P^\bullet] \quad (83)$$

k_p est la constante de propagation. Pour des raisons de commodité, nous avons utilisé dans cette étude la vitesse de polymérisation normalisée, la concentration initiale en fonction réactive dans le système étant constante.

$$V_p(t) = \frac{d\pi}{dt} = \dot{D} \times \frac{d\pi}{dD} = \frac{R_p}{[M]_0} \quad (84)$$

3.1.3 Elaboration du modèle – Hypothèses de travail

3.1.3.1 Equation de base

Une étude de la cinétique de polymérisation conduit donc à l'équation suivante :

$$V_p(t) = k_p (1 - \pi) [P^\bullet] \quad (85)$$

Nous étudions les différents éléments de cette formulation :

- k_p augmente avec la température, mais diminue avec l'avancement de la polymérisation parce que la mobilité des espèces diminue lors de la gélification puis de la vitrification du système.

- $(1 - \pi)$ représente la concentration en fonctions réactives dans le milieu.

• $[P^*]$, la concentration en radicaux libres dans le milieu, est contrôlée par le mode d'amorçage et par la terminaison. Nous avons fait l'hypothèse que la vitesse d'amorçage du processus de polymérisation est proportionnelle au débit de dose du rayonnement, le rendement radiochimique de création des radicaux libres étant considéré comme constant :

$$V_{am} \propto \dot{D} \times G(R) \quad (86)$$

La concentration en radicaux sera par ailleurs très sensible au mode de terminaison et aux contraintes qui lui sont associées.

3.1.3.2 Développement du modèle : points importants

Nous avons ensuite introduit les points suivants et admis les hypothèses énoncées :

• Réactivité des liaisons C=C

Nous considérerons dans cette étude que toutes les fonctions acryliques ont la même réactivité moyenne. La réactivité d'une fonction acrylique est considérée constante quelle que soit la nature du monomère qui la porte dans la formulation, et quel que soit le nombre de fonctions qui ont déjà réagi.

• Amorçage

Nous avons fait l'hypothèse que la vitesse d'amorçage du processus de polymérisation ne dépend que de la nature de la résine EpAc. Nous considérons donc $G(R^*)$ indépendant du débit de dose, de la température. La quantité de radicaux créés dépend donc uniquement du débit de dose instantané du rayonnement appliqué.

• Effet de la température sur la propagation de la polymérisation

Nous considérerons que k_p dépend de la température suivant une relation d'Arrhénius. L'énergie d'activation varie lors de la polymérisation, particulièrement à cause de la vitrification du système qui limite la mobilité des chaînes en croissance.

• Effet de la gélification

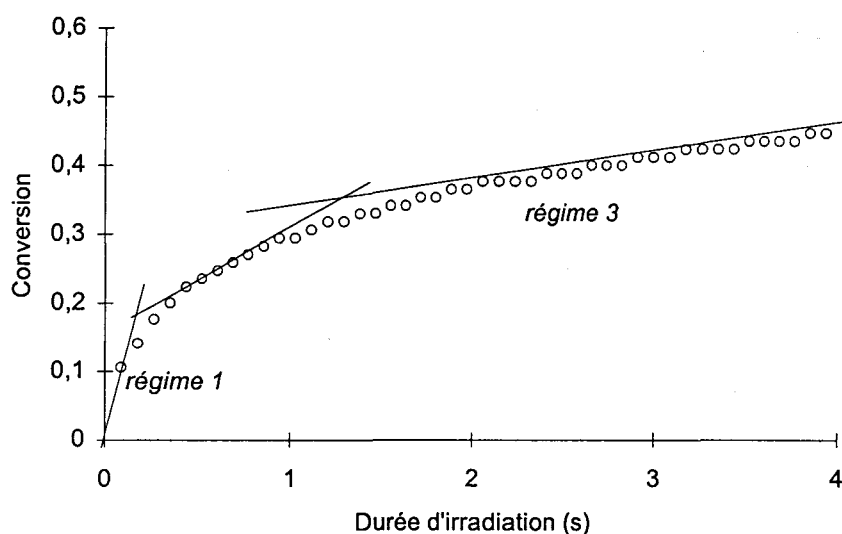
De nombreux travaux montrent l'occurrence d'une phase d'autoaccélération des polymérisation radicalaire. Dans le cas de la polymérisation sous rayonnement ionisant de la résine EpAc, nous n'avons jamais observé ce phénomène et nous pouvons considérer que, dans le cas d'un monomère de fonctionnalité supérieure à 2 en terme de nombre de fonctions acryliques, il intervient dès les premiers instants de la polymérisation. Nous ne le prendrons donc naturellement pas en compte dans la phase de modélisation.

• Vitrification du système

Il s'agit d'un phénomène extrêmement important lors de la polymérisation sous rayonnement. La vitrification conditionne en effet la valeur de la concentration en radicaux libres car elle entraîne une diminution de la valeur de la constante de terminaison, mais aussi un changement du mode de terminaison, qui passe de bimoléculaire à monomoléculaire. La vitrification entraîne également une diminution de la valeur du k_p car elle limite la mobilité des chaînes en croissance. Elle est conditionnée par la température de transition vitreuse du système, par la température du milieu pour un système réactif donné et par le débit de dose du rayonnement (L'effet de la vitrification sur la cinétique est observé à des conversions d'autant plus basses que le débit de dose est faible., comme on peut le constater lors des polymérisations sur le générateur CB 150 à différents débits de dose, mais aussi lors des polymérisations sous rayonnement Gamma (Annexe 5)).

3.1.3.3 Proposition de modèle

Nous avons défini lors de l'étude cinétique différentes relations entre conversion, durée d'irradiation, débit de dose et température dans les régimes cinétiques qui ont été établis (Graphe 76).



Graphe 76 : Rappel de la définition des régimes cinétiques.

Prenant en considération tous ces éléments, nous avons choisi d'exprimer la vitesse de polymérisation de la résine EpAc à tout instant comme la somme de deux termes relatifs à la vitesse de polymérisation dans les cas extrêmes où elle est clairement définie (début et fin de polymérisation), somme pondérée par une fonction qui traduit la vitrification du système.

Nous retrouvons dans la forme choisie l'influence de tous les paramètres décrits précédemment :

$$V_p = x \left[(1 - \pi) A \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \dot{D}^{1/2} \right] + (1 - x) \left[(1 - \pi) B \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \dot{D}^1 \right] \quad (87)$$

Cette formule se compose de deux parties qui représentent respectivement les régimes cinétiques 1 (milieu fluide, terminaison bimoléculaire) et 3 (milieu vitrifié, terminaison monomoléculaire) définis sur le Graphe 76. E_1 et E_3 sont les énergies d'activation respectives dans les régimes 1 et 3.

x est une « fonction de répartition » de ces deux régimes cinétiques en fonction de l'écart entre la température de polymérisation et la température de transition vitreuse du système ainsi que du débit de dose.

Cette forme prend en compte l'effet sur la vitesse de polymérisation de :

- l'activation par la température,
- la conversion du milieu au temps t ,
- l'ordre de la réaction par rapport au débit de dose instantané,
- l'écart entre la température de réaction et la T_g sera pris en compte dans la fonction de répartition des deux régimes.

Nous allons évaluer maintenant les divers paramètres qui entrent en jeu dans ce modèle.

3.2 Evaluation des différents paramètres

3.2.1 Influence du débit de dose

3.2.1.1 Régime 1

Il a été très clairement vérifié que la vitesse de polymérisation initiale est proportionnelle au débit de dose puissance $\frac{1}{2}$ lorsque l'on travaille sur le générateur CB 150, sous atmosphère inerte. Cependant, lorsque l'on étudie la résine prise en sandwich entre la face NaCl et un film de Pet, on ne constate pas précisément une influence du débit de dose à la puissance $\frac{1}{2}$, même si cette tendance est respectée. Nous aurions pu envisager d'introduire un facteur d'efficacité du débit de dose dans la relation pour prendre en compte le phénomène de postpolymérisation.

3.2.1.2 Régime 3

En fin de polymérisation, la vitesse de polymérisation est liée au débit de dose à l'ordre 1. Cela a été précisément vérifié sur tous les essais que nous avons réalisés.

3.2.2 Calcul des énergies d'activation – régime 1 et 3.

Nous avons effectué des polymérisations à température différentes, ce qui nous permet d'accéder aux énergies d'activation dans le régime initial et dans le régime terminal. A partir des expériences réalisées sur le générateur CB 150, nous avons obtenu les valeurs respectives suivantes : $E_1 \approx 4,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_3 \approx 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Les données acquises sur le générateur industriel sont du même du même ordre de grandeur. Nous avons préféré toutefois retenir les valeurs issues d'essais sur le générateur de laboratoire car elles sont obtenues avec une plus grande fiabilité.

3.2.3 Vittrification du système réactionnel et changement de régime cinétique

L'évolution de la viscosité des polymères aux environs de la température de transition vitreuse a été largement étudiée (204). La relation proposée par Williams, Landel et Ferry, connue sous le nom d'équation WLF a été largement utilisée et sa validité est reconnue pour une large gamme de polymères (205, 206, 207). Cette relation indique que la viscosité du système est fonction de l'écart entre la température du système et une température de référence fixe sur un domaine de température compris entre T_g et $T_g + 100$.

$$\text{Log} \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{-c_1(T - T_R)}{c_2 + (T - T_R)} \quad (88)$$

T_R est une température de référence. On trouve souvent $T_R = T_g$. Les constantes c_1 et c_2 sont présentées comme quasiment universelles quels que soient les polymères, et valent respectivement 52 et -18. La théorie WLF est au départ applicable à des polymères linéaires.

Les réactions chimiques sont en général affectées par ces changements de viscosité, et la polymérisation de la résine EpAc est en particulier sensible à ce paramètre. Kloosterboer lui même a constaté que la vitesse de polymérisation était proportionnelle à $\exp(c_1(T-T_g)/(T-T_g+c_2))$ autour de la transition vitreuse pour des systèmes diacrylates (208).

Dans notre cas, nous ne nous trouvons pas idéalement dans le domaine d'application de cette théorie puisque notre polymère est fortement réticulé. Ce formalisme est néanmoins tout à fait adéquat pour décrire la vittrification du milieu en fonction de l'écart entre la température de polymérisation et la température de transition vitreuse du système en cours de polymérisation, et donc le changement de régime cinétique de la polymérisation.

A chaque instant, nous dirons donc que la vitesse de polymérisation est la somme de deux termes caractéristiques des régimes 1 et 3. Ces deux termes sont combinés et pondérés à partir d'une fonction de répartition établie à partir du formalisme de la relation WLF.

$$x(\pi) \propto \exp(c_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + c_2}) \quad (89)$$

Cette fonction x prend la valeur 1 lorsque l'on se trouve en milieu fluide et à conversion nulle et tend vers 0 lorsque le milieu est vitrifié. Cette fonction sera normalisée de sorte que $x(\pi = 0) = 1$.

3.2.4 Relation T_g / Conversion

Nous avons largement détaillé les relations modèles couramment utilisées pour relier les propriétés mécaniques à la structure du matériau. Nous avons sélectionné la relation suivante :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \pi}{1 - (1 - \lambda)\pi} \quad (90)$$

avec $T_{g0} = 15^\circ\text{C}$, $T_{g\infty} = 240^\circ\text{C}$ et $\lambda = 0,6$.

Nous avons rassemblé dans le paragraphe suivant l'ensemble de ces éléments.

3.3 Modèle proposé – Récapitulatif des équations

Toutes les équations nécessaires à l'établissement du modèle proposé sont rassemblées :

Equation générale :

$$V_p = x \left[(1 - \pi) A \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) D^{1/2} \right] + (1 - x) \left[(1 - \pi) B \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \dot{D}^1 \right] \quad (91)$$

$$\text{Avec : } x(\pi) \propto \exp(c_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + c_2}) \text{ et } x(\pi=0)=1 \quad (92)$$

$$\text{ainsi que : } \frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \pi}{1 - (1 - \lambda)\pi} \quad (93)$$

Les paramètres suivants sont connus et déduits de l'expérience :

E_1 (kJ.mol ⁻¹)	E_3 (kJ.mol ⁻¹)	T_{g0} (°C)	$T_{g\infty}$ (°C)	λ
4,3	0	15	240	0,6

Tableau 35 : Valeurs expérimentales de paramètres utilisés dans la modélisation.

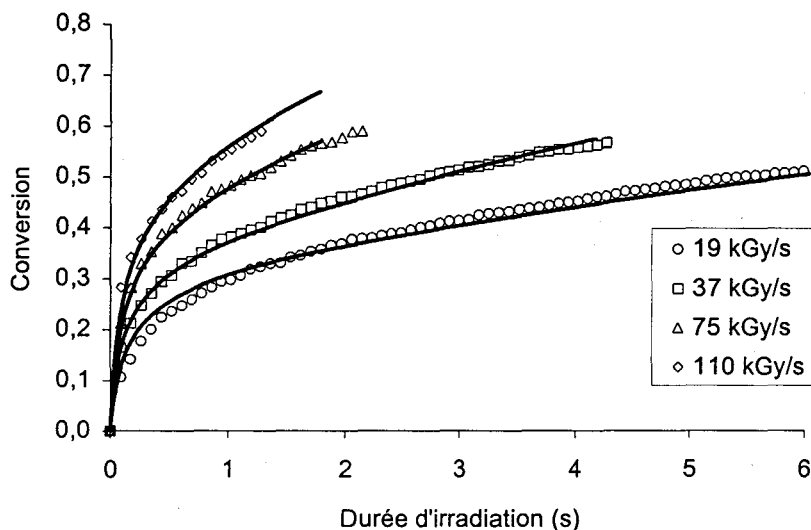
Il demeure quatre paramètres à déterminer pour que ce modèle de la polymérisation sous rayonnement soit entièrement défini. Ceci sera effectué par application du modèle à des cinétiques expérimentales afin de mettre en évidence les valeurs optimales permettant la meilleure fidélité au profil de conversion expérimental.

4 MISE AU POINT : MODELISATION DE LA POLYMERISATION SUR FILMS MINCES

La détermination complète du modèle cinétique a été effectuée sur des essais isothermes sur films minces. L'ensemble des données acquises, à différents débits de dose et à différentes températures permettra la détermination des paramètres A , B , C_1 et C_2 . Cette étape a été effectuée grâce à l'utilisation d'un programme informatique permettant de minimiser l'écart entre les données expérimentales et l'équation modèle (méthode des moindres carrés).

4.1 Variation du débit de dose instantané, polymérisation en atmosphère inerte

Nous avons d'abord déterminé les paramètres du modèle à partir des cinétiques réalisées en polymérisant la résine EpAc sous atmosphère inerte. Nous avons déterminé un jeu de paramètres décrivant parfaitement bien ces cinétiques de polymérisation sous azote sur le générateur CB150. Les correspondances entre l'expérience et le modèle sont très bonnes (Graphe 77). Les paramètres que nous avons utilisés sont reportés dans le Tableau 36. Nous avons mis en évidence la dépendance du paramètre C_2 en fonction du débit de dose du rayonnement appliqué, ce qui est tout à fait cohérent avec les observations expérimentales (voir Chapitre3 « Cinétique de polymérisation ») : le changement de régime cinétique se fait à conversion d'autant plus élevée que le débit de dose est important.



Graphe 77 : Evolution de la conversion en fonction de la durée d'irradiation, résine EpAc.

Générateur CB 150, polymérisation sous atmosphère inerte, débit de dose variable.

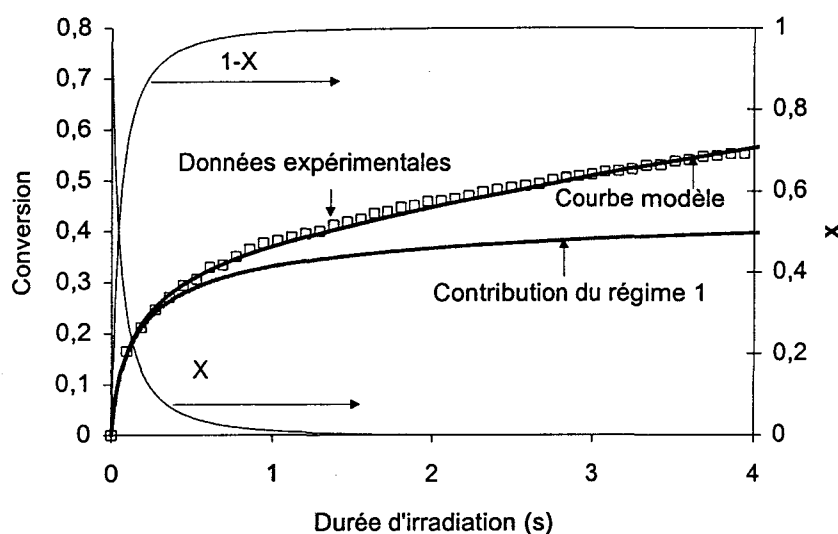
Données expérimentales (symboles discontinus) et courbes modèles (traits continus).

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C₁</i>	<i>C₂</i>
3,0	0,0032	6	$0,88 \times \dot{D} + 96$

Tableau 36 : Valeurs de paramètres utilisés dans la modélisation de la polymérisation.

Résine EpAc, débit de dose variable, polymérisation sous azote.

Nous avons détaillé sur le Graphe 78 l'influence respective des régimes 1 et 3, ainsi que l'allure de la courbe de répartition des deux régimes cinétiques.



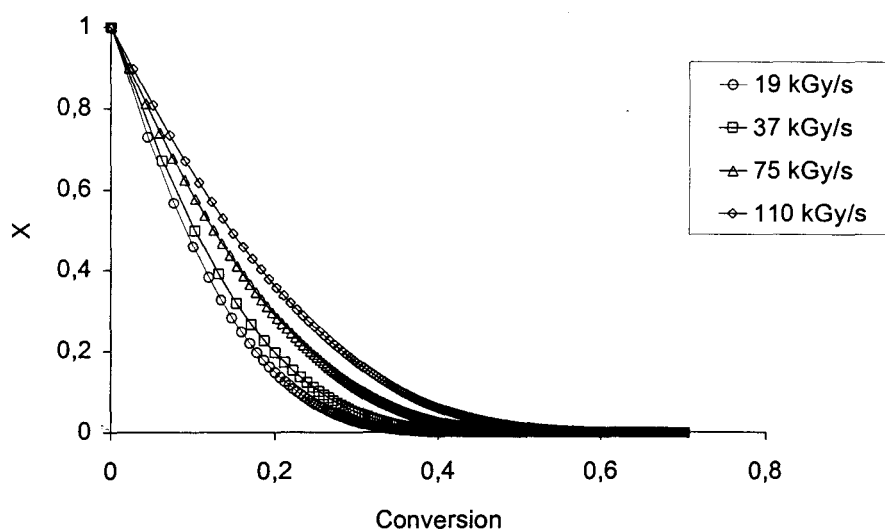
Graphe 78 : Evolution de la conversion en fonction de la durée d'irradiation, résine EpAc,

Générateur CB 150, polymérisation sous atmosphère inerte, débit de dose : 37 kGy/s.

Données expérimentales (symboles discontinus), courbe modèle (courbe continue),

Contribution du premier régime cinétique et représentation de la fonction de répartition des deux régimes.

Le Graphe 78 montre bien l'influence respective des deux régimes cinétiques que nous avons déterminés, et explicite ce modèle. Nous avons également représenté sur le Graphe 79 la variation de la fonction de répartition x des deux régimes pour les différents débits de dose étudiés.

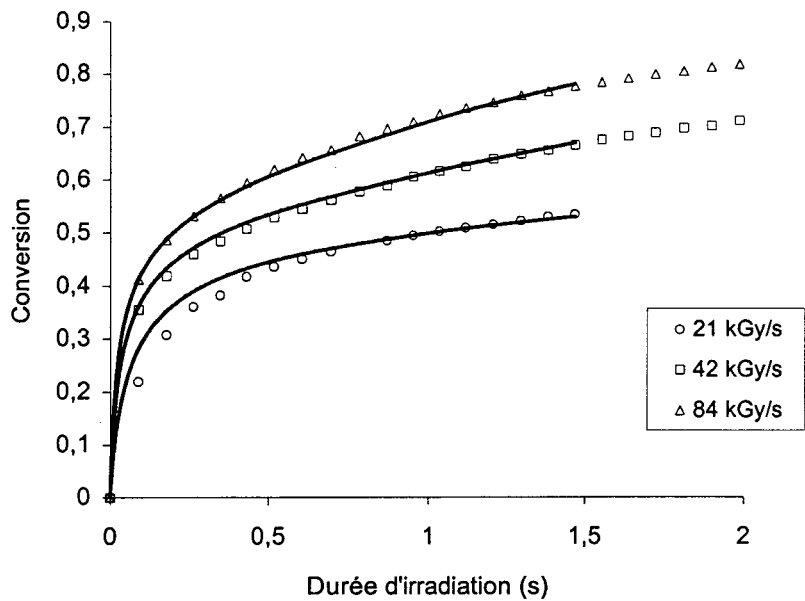


Graphe 79 : Représentation de x , fonction de répartition des régimes cinétiques en fonction de la conversion.
Modélisation de la polymérisation sous atmosphère inerte de la résine EpAc,
Générateur CB 150, débit de dose variable.

Nous observons bien que le passage du régime 1 (mode de terminaison bimoléculaire et influence de la température sur la cinétique) au régime 3 (terminaison monomoléculaire) est d'autant plus rapide que le débit de dose est faible. Nous allons maintenant vérifier que l'influence de la température est bien représentée dans le modèle proposé.

4.2 Variation de la température, polymérisation sous film de Pet

Nous avons donc confronté le modèle aux courbes expérimentales obtenues à différents débits de dose et différentes températures. Nous avons vu précédemment que les résultats obtenus sous film de Pet étaient nettement différents de ceux obtenus sous azote, les constantes A et B seront donc nécessairement différentes, à moins de rajouter une expression prenant en compte la postpolymérisation. Nous avons donc déterminé un jeu de paramètres décrivant les cinétiques de polymérisation sous film de Pet sur le générateur CB150 et à Unipolis. Ceci a été réalisé à partir d'un grand nombre de données acquises à différents débits de dose et à température ambiante. Les correspondances entre l'expérience et le modèle sont correctes (Graphe 80). Les paramètres que nous avons utilisés sont reportés dans le Tableau 37.

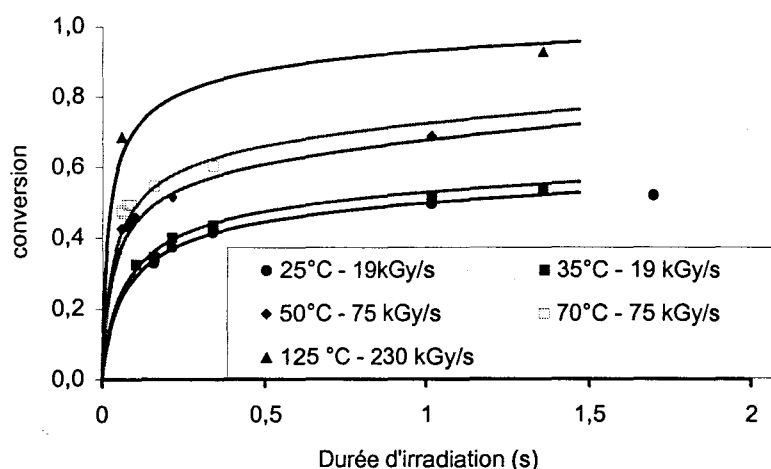


Graphe 80 : Evolution de la conversion en fonction de la durée d'irradiation, résine EpAc.
Générateur CB 150, débit de dose variable, polymérisation sous film de Pet, température : 20°C.
Données expérimentales (symboles discontinus) et courbes modèles (traits continus).

A	B	C ₁	C ₂
11	0,004	5,3	$0,23 \times \dot{D} + 158$

Tableau 37 : Valeurs des paramètres utilisés dans la modélisation de la polymérisation de la résine EpAc, débit de dose et température variables, polymérisation sous film de Pet.

A partir du modèle que nous venons de définir pour la polymérisation sous film de Pet à température ambiante, nous avons vérifié que la température de polymérisation est un paramètre dont l'influence est correctement prise en compte. Nous avons donc, avec le même jeu de paramètres, modélisé la cinétique de polymérisation à différents débits de dose et différentes températures (Graphe 81).

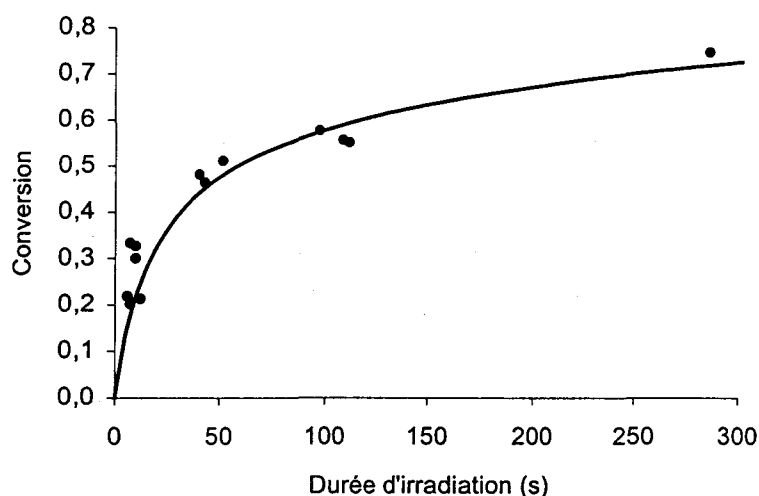


Graph 81 : Evolution de la conversion en fonction de la durée d'irradiation, résine EpAc, Générateur CB 150, débit de dose variable, polymérisation sous film de Pet, température variable.
Données expérimentales (symboles discontinus) et courbes modèles.

Les courbes modèles obtenues présentent donc une très bonne correspondance avec les résultats expérimentaux. Nous constatons que les paramètres utilisés pour la modélisation sous film de Pet sont néanmoins assez différents de ceux utilisés précédemment pour la modélisation de la polymérisation sous atmosphère inerte. La variation des constantes A et B est due à l'augmentation de la vitesse de polymérisation lorsque l'on se trouve sous film de Pet. Cet effet rend compte de la postpolymérisation additionnelle sous film. Par ailleurs, les valeurs différentes de c_1 et c_2 , ainsi que la dépendance différente de c_2 avec le débit de dose sont également liés à ce phénomène de postpolymérisation, qui modifie l'allure générale de la courbe conversion / durée d'irradiation.

4.3 Unipolis : prise en compte de la fréquence

La fréquence du rayonnement appliqué à Unipolis intervient à un ordre 1 dans la cinétique de polymérisation. Nous décomposons donc le débit de dose moyen à Unipolis en deux termes distincts : le débit de dose instantané est pris en compte à la puissance $\frac{1}{2}$ et 1 dans les régimes respectifs 1 et 3 ; alors que la fréquence intervient simplement dans le calcul de la durée d'irradiation. Cette approche nous donne les résultats présentés sur le Graph 82 pour la polymérisation de films minces sur face NaCl sous film de Pet à Unipolis. Les paramètres de modélisation sont strictement les mêmes que ceux utilisés lors de la polymérisation de films minces sous Pet au laboratoire (Tableau 37).



Graphe 82 : Evolution de la conversion en fonction de la durée d'irradiation, résine EpAc.

Générateur CIRCE II, 50 Hz, polymérisation sous film de Pet, température : 30°C.

Données expérimentales (symboles discontinus) et courbe modèle.

Nous observons donc une très bonne transposition du modèle établi au laboratoire aux polymérisations sous rayonnement pulsé à Unipolis. La précision expérimentale est néanmoins moins bonne que lors des essais réalisés au laboratoire. Il est intéressant de noter que les mêmes paramètres sont utilisés avec une très bonne concordance quels que soient la température, le débit de dose et même lorsqu'il s'agit d'un rayonnement pulsé pour la polymérisation de la résine EpAc sous film de Pet. L'étape suivante dans notre démarche consiste désormais à modéliser la polymérisation à Unipolis de matériaux massifs constitués de résine EpAc.

5 VALIDATION DU MODELE SUR BLOCS DE RESINE

Nous avons à cet effet polymérisé des blocs de résine, en irradiation en mode statique dans le but de valider le modèle que nous avons établi sur films minces dans des conditions qui sont plus proches de l'adiabatique que de l'isotherme. Nous allons tout d'abord présenter la réalisation de ces matériaux, ainsi que leur caractérisation.

5.1 Préparation des blocs

5.1.1 Préparation des blocs instrumentés

La polymérisation de blocs (6cm × 6cm × 3cm) de résine EpAc instrumentés en statique à dose et débit de dose variables nous apporte des informations nombreuses sur l'évolution de la température et de la conversion lors de la polymérisation. La géométrie de ces éléments a été

définie afin d'observer dans chaque bloc des gradients de conversion liés à la variation de la température dans l'objet massif et à la variation du dépôt de dose dans la profondeur.

Des thermocouples sont placés suivant la diagonale principale des blocs à analyser. L'évolution de la température est enregistrée lors de la polymérisation. Les blocs de résine sont analysés par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (poudre) pour la détermination de la conversion des fonctions acrylates. A cet effet, ceux - ci sont découpés en éléments de volume cubiques d'environ 1 cm^3 . Une cartographie de l'avancement de la réaction peut ainsi être obtenue. Le repérage utilisé pour nos échantillons, ainsi que la position approximative des thermocouples sont présentés ci-dessous.

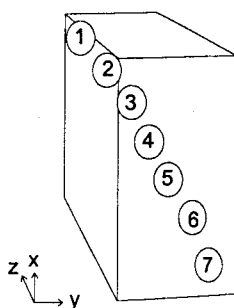
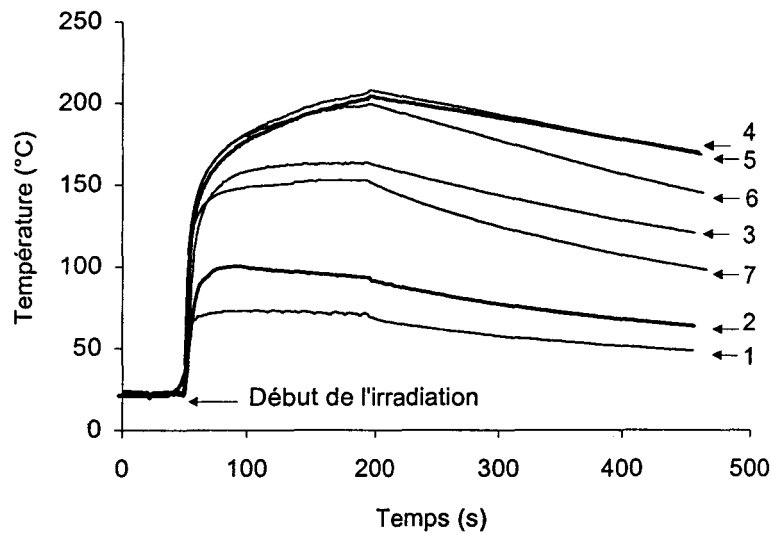


Figure 21 : Représentation de la position des sept thermocouples placés au cœur des barquettes de résine lors de la polymérisation. Le faisceau d'électrons est parallèle à l'axe z.

5.1.2 Enregistrements thermiques.

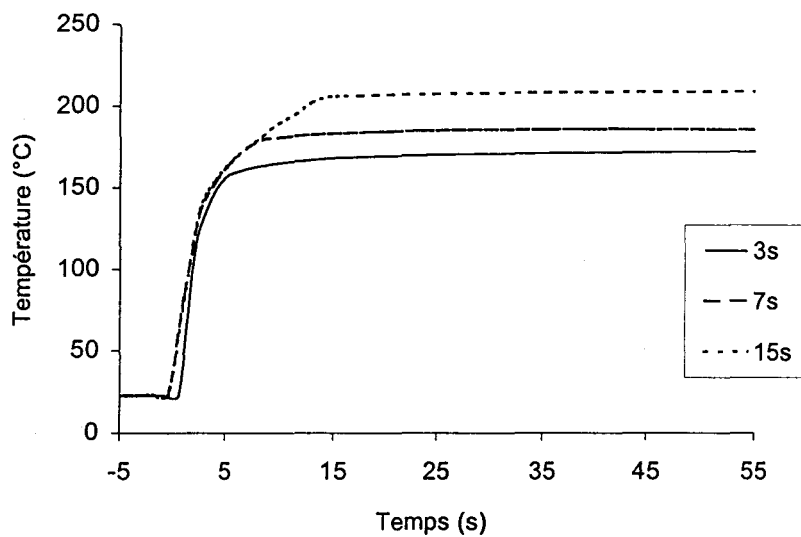
Lors de l'irradiation des blocs de résine, la température est enregistrée en continu en sept points du bloc. Nous avons accumulé ainsi de nombreuses données qui pourront nous être utiles dans la phase de modélisation. Nous présentons sur le graphe suivant l'évolution des sept températures lors de la polymérisation d'un bloc et l'évolution de la température à un endroit donné pour différentes durées de polymérisation.



Graphe 83 : Evolution de la température en différents endroits d'un bloc de résine instrumenté.

Unipolis, polymérisation sous électrons en statique, à 50 Hz pendant 150 secondes.

La position des thermocouples est repérée par des numéros faisant référence à la Figure 21.



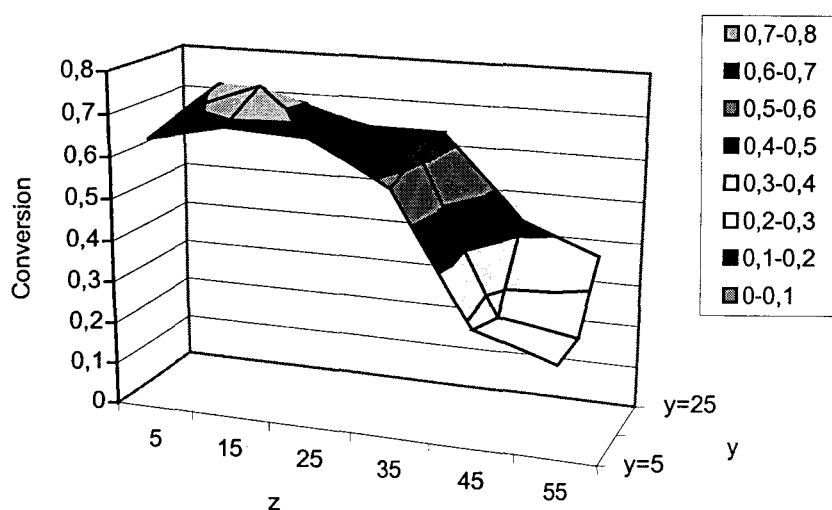
Graphe 84 : Evolution de la température de blocs de résine. Position du thermocouple 6.

Unipolis, polymérisation en statique sous électrons à 500 Hz, durées de polymérisation variables.

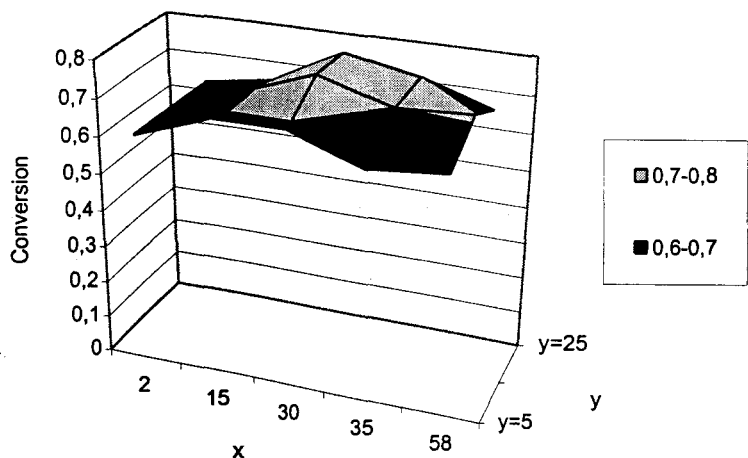
Nous observons des variations de température très importantes au sein d'un même bloc de résine. Celles – ci sont liées à des effets combinés de dose, de débit de dose, et de transfert de chaleur (conduction, convection).

5.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge de la variation de la conversion au sein des blocs.

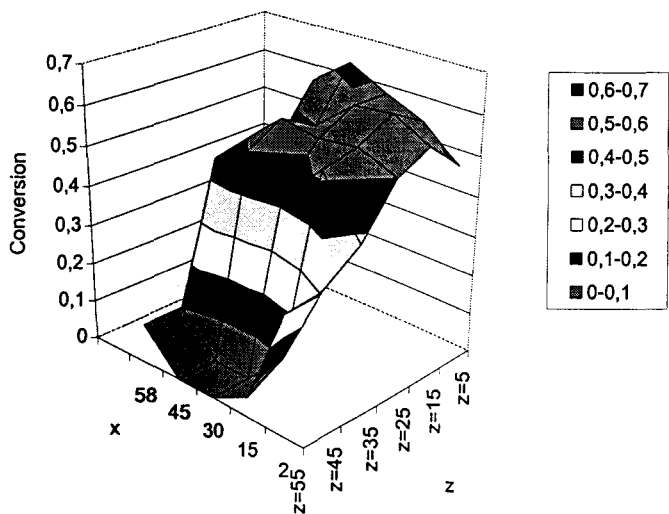
Nous constatons que les conversions obtenues sont très élevées dès l'application d'une faible dose de rayonnement (10 kGy) (60 % environ au sein de la partie avant du bloc). Il est remarquable que sur des blocs polymérisés à des fréquences identiques, mais pour des durées variables (30, 150, 300 secondes soit 10, 50, 100 kGy), nous observons des conversions quasiment identiques dans la partie avant des blocs, sur la périphérie. Par contre, les conversions varient au centre de la partie avant. Nous pouvons donc observer précisément les effets de masse au cœur de tels échantillons. La conversion est relativement constante dans une coupe perpendiculaire à la direction du faisceau. Ceci est vrai aux effets de bords et aux effets thermiques près (Graphe 86). Nous notons un gradient de conversion très net dans la direction parallèle au faisceau dans une barquette de résine polymérisée en fonction de la profondeur de pénétration (effet de dose et de débit de dose) (Graphe 85 et Graphe 87). Nous observons également, dans le cas d'une faible dose de polymérisation (10 kGy) une zone non polymérisée à l'arrière de la barquette (Graphe 87). Par ailleurs, la conversion est relativement invariante dans la hauteur de la barquette (Graphe 86). Il faut toutefois noter que des effets de bord et de masse ont été nettement mis en évidence lors des analyses spectroscopiques.



Graphe 85 : Profil de conversion au sein d'un bloc de résine polymérisé.
Unipolis, électrons, 50 kGy en statique (50 Hz, 150 s). Coupe suivant le plan $x = 25$ mm.



Graphe 86 : Profil de conversion au sein d'un bloc de résine polymérisé.
Unipolis, électrons, 100 kGy en statique (50 Hz, 300 s). Coupe suivant le plan $z = 15$ mm.



Graphe 87 : Profil de conversion au sein d'un bloc de résine polymérisé.
Unipolis, électrons, 10 kGy en statique (50 Hz, 30 s). Coupe suivant le plan $y = 15$ mm.

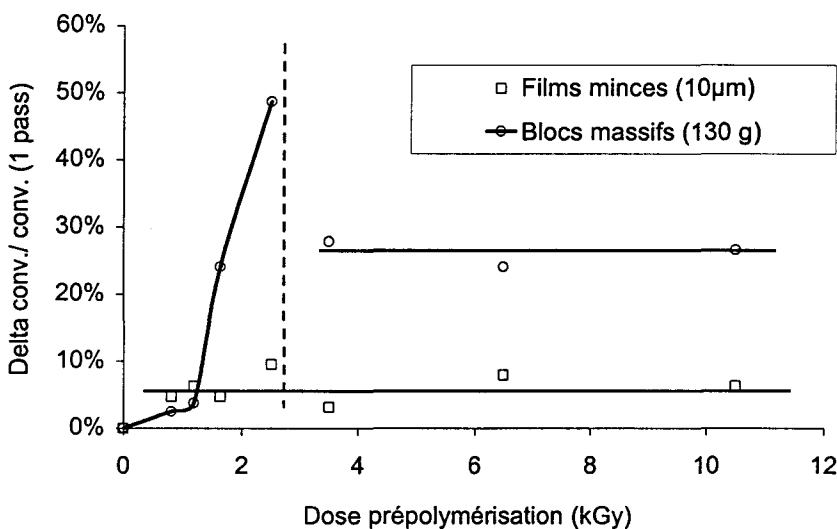
5.1.4 Essais de polymérisation fractionnée.

Le durcissement de la résine étant obtenu pour des doses de rayonnement incident très faibles (faible étendue du premier régime cinétique), nous avons réalisé des essais permettant d'étudier la réactivité de résine prépolymérisée par une très faible dose de rayonnement. Cet essai permet également d'obtenir des blocs maintenus à des températures moins importantes lors de la polymérisation. Nous essaierons également de modéliser cet effet.

Nous avons donc appliqué les traitements suivants sur blocs de résine :

- 10 kGy, retour à température ambiante, 40 kGy.
- 5 kGy, retour à température ambiante, 45 kGy.
- 3 kGy, retour à température ambiante, 47 kGy.
- 1 kGy, retour à température ambiante, 49 kGy.

Nous avons réalisé les mêmes essais sur des films minces en parallèle. Nous présentons sur le Graphe 88 l'écart de conversion entre des échantillons recevant 50 kGy en une seule ou deux fois, ceci en fonction de la première dose appliquée.



Graphe 88 : Fractionnement de la dose de polymérisation, sur films minces et sur blocs de résine.
 Polymérisation à Unipolis, électrons, en statique Dose totale appliquée de 50 kGy.

L'application de la dose de manière fractionnée ne semble pas modifier de manière significative la conversion finale lorsque l'on travaille à température ambiante sur faces NaCl. Par contre, sur les blocs instrumentés de résine (conversion mesurée à 1 cm de la face « face au faisceau » du bloc, en position centrale), nous constatons que le fractionnement de la dose a une influence sur la conversion finale (conversion totale plus faible lorsque la dose est fractionnée). En effet, en bloquant la polymérisation dans le premier régime cinétique, on ne bénéficie pas des apports thermiques qui permettent de repousser la vitrification à une conversion plus élevée. Il semble par ailleurs y avoir un "seuil" concernant la dose initiale appliquée à partir duquel cet effet est notable. Cette valeur seuil se situe à environ 3 kGy. Des résultats similaires ont été observés en appliquant une dose totale de polymérisation de 10 kGy en deux fois, la valeur seuil observée se trouve également aux environs de 3 kGy.

5.2 Modélisation de la polymérisation des blocs de résine

5.2.1 Paramétrage

La modélisation de la polymérisation d'objets massifs sous rayonnement a été réalisée à l'Aérospatiale à l'aide des modules Thernel et Amaryllis de Samcef. Les équations élaborées sur films minces ont été reprises. Un maillage des pièces massives a été effectué (méthode des éléments finis) afin de modéliser les variations de température, de dose dans l'espace. L'échauffement dû à l'exothermie de la réaction, au rayonnement incident, ainsi que les phénomènes de conduction et de convection sont pris en compte. Nous avons choisi d'utiliser les paramètres caractéristiques de la polymérisation sous films minces de Pet pour modéliser les résultats obtenus à Unipolis. En effet, la postpolymérisation survenant dans un bloc massif doit être importante et la réaction est en ce sens différente de ce qui se passe sous atmosphère inerte. Nous rappelons dans le Tableau 38 suivant l'ensemble des propriétés thermiques de la résine EpAc qui ont été utilisées dans ces modélisations.

$\Delta H_0 (J/g)$	$C_p (J.kg^{-1}.K^{-1})$	$\lambda (W.m^{-1}.K^{-1})$	$\rho (g/cm^3)$
300	1,2	0,25	1,15

Tableau 38 : Propriétés thermiques de la résine EpAc.

Les paramètres du modèle que nous avons utilisés sont ceux déterminés pour la polymérisation de la résine sous films de Pet. Ils sont rappelés dans le Tableau 39 et utilisés dans toute la suite de l'étude.

$E_1 (kJ/mol)$	$E_2 (kJ/mol)$	$T_{g0} (°C)$	$T_{g\infty} (°C)$	λ	A	B	C_1	C_2
4,3	0	15	240	0,6	11	0,004	5,3	$0,23 \times \dot{D} + 158$

Tableau 39 : Valeurs de paramètres utilisés dans la modélisation de la polymérisation de la résine EpAc.

Nous avons appliqué notre modèle aux blocs de résine polymérisés en statique face au canon de l'accélérateur CIRCE II.

5.2.2 Résultats obtenus sur bloc polymérisé en un passage

5.2.2.1 Résultats

Nous présentons les résultats obtenus sur un bloc de résine polymérisé en statique à Unipolis à 50 Hz (Tableau 40), pour différentes doses de rayonnement appliquées

<i>t (s)</i>	<i>D (kGy)</i>	<i>T exp (°C)</i>	<i>T modèle(°C)</i>	<i>π exp</i>	<i>π modèle</i>	<i>Tg modèle</i>
30	10	160	170	0,62	0,60	120
75	25	190	250	0,63	0,80	180
150	50	210	300	0,76	0,85	225
225	75	220	340	0,79	0,90	235
300	100	225	360	0,85	1	240

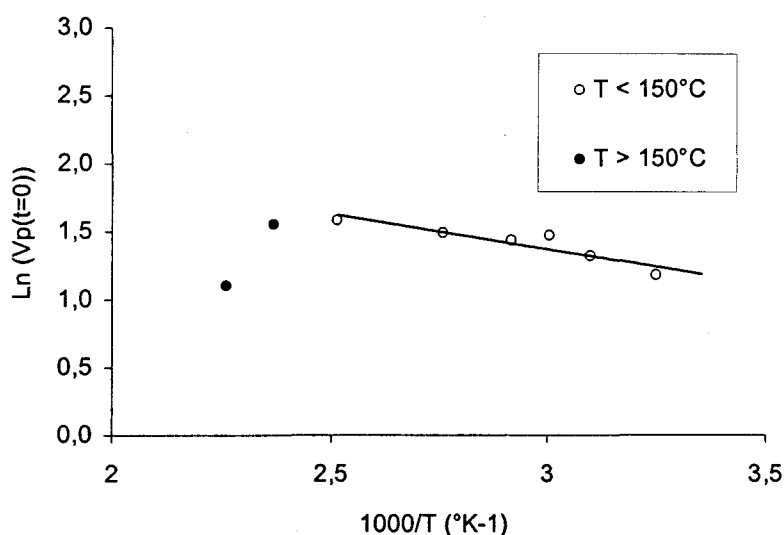
Tableau 40 : Résultats de simulation et données expérimentales. Polymérisation d'un bloc de résine EpAc, polymérisation à Unipolis, électrons en statique, 50 Hz.

Données concernant le point le plus chaud du bloc composite (*x* = 30 mm, *y* = 15 mm, *z* = 15 mm).

5.2.2.2 Commentaire

Une mauvaise corrélation entre les résultats expérimentaux et les courbes modélisées est observée, sauf pour la dose la plus faible considéré (10 kGy). Ceci est particulièrement marqué pour des températures très élevées. Nous avons en fait dans ces essais cherché à appliquer le modèle sur une gamme de température qui n'est pas celle sur laquelle s'est appuyée son élaboration. L'écart entre modèle et expérience est donc lié aux limites d'application de ce modèle, qui ne s'applique pas raisonnablement à des températures supérieures à 150°C.

Nous avons réalisé quelques essais de polymérisation de la résine EpAc sous forme de films minces à des températures supérieures à 150 °C afin d'élargir la gamme de validité du modèle cinétique (Graphe 89). Ces expériences sont délicates à réaliser.



Graph 89 : Tracé de $\text{Ln}(V_p(t=0))$ en fonction de $1000/T$. Résine EpAc.

Générateur CB 150, débit de dose de 21 kGy/s.

La vitesse de polymérisation dans le premier régime cinétique ne suit donc plus du tout la même relation d'Arrhénius pour des températures supérieures à 150°C : nous observons une chute de la vitesse de polymérisation initiale. L'énergie d'activation que nous mesurons expérimentalement est négative pour des températures supérieures à 150°C. Ce type de comportement a également été observé par d'autres auteurs lors de la photopolymérisation d'un polyuréthane acrylate (209) ou d'un oligomère epoxy acrylate (210, 211). Nous pouvons penser que nous approchons dans ces conditions la température plafond du système réactif et qu'il y a intervention quantitative du phénomène de dépropagation de la polymérisation de la résine EpAc à température nettement supérieure à 150°C (212).

Finalement, nous n'avons pas cherché à adapter notre modèle de polymérisation à la polymérisation de la résine EpAc à des températures supérieures à 150°C, car cette situation n'est pas rencontrée industriellement. En effet, la polymérisation de plaques de résine de l'ordre de 1 mm d'épaisseur et de composites ne présentent pas ces températures extrêmes.

Le modèle n'étant pas adapté lorsque la température de polymérisation est élevée ($> 150^\circ\text{C}$), nous avons étudié la polymérisation fractionnée d'échantillons où la dose totale appliquée est de 10 kGy et où l'échauffement est plus limité.

5.2.3 Résultats en polymérisation fractionnée

5.2.3.1 Résultats obtenus

Les valeurs des températures expérimentales et modélisées après chaque dose appliquée sont présentées dans le Tableau 40 suivant. Les valeurs des conversions finales calculées et expérimentales ont également été précisées.

<i>D1 (kGy)</i>	<i>D2 (kGy)</i>	<i>T1 exp (°C)</i>	<i>T2 exp (°C)</i>	<i>T1 modèle (°C)</i>	<i>T2 modèle (°C)</i>	<i>π 2 exp</i>	<i>π 2 modèle</i>
0	10	20	160	20	170	0,62	0,60
0,5	9,5	43*	130*	35	105	0,51	0,50
2,5	8,5	70	58	75	60	0,33	0,40
5	5	103	30	105	47	0,41	0,45

Tableau 41 : Résultats de simulation et données expérimentales. Polymérisation d'un bloc de résine EpAc, Conversions et températures mesurées à une distance de 1 cm, (x = 30 mm, y = 15 mm, z = 15 mm) Unipolis, électrons, 50 Hz en statique. Dose totale de 10 kGy déposée deux fois.

5.2.3.2 Commentaires

Nous observons une assez bonne adéquation entre les données expérimentales et les courbes modèles dans les différents cas étudiés. Le modèle permet de décrire l'effet de diminution de la conversion totale lorsque l'on applique une première dose de rayonnement. Certaines différences entre l'expérience et les résultats modélisés peuvent néanmoins être expliquées par les éléments suivants :

- Lors de l'étude expérimentale, le contrôle de la valeur précise des doses faibles est particulièrement délicat. De plus, en début de réaction une erreur d'appréciation de la dose entraîne une erreur parfois très importante sur la température (15°C par kGy en moyenne pendant les dix premiers kGy). Ainsi dans le cas repéré par * dans le Tableau 41, les doses expérimentales déposées sont respectivement de 0,8 et 12 kGy.
- Une erreur faible sur la vitesse de polymérisation initiale lors de l'élaboration du modèle peut également entraîner des écarts qui se révéleront particulièrement notables lorsque l'on cherche à modéliser la polymérisation par des doses faibles. Cet effet est cependant limité.

En conclusion, le modèle semble tout à fait satisfaisant pour une application à la polymérisation de la résine EpAc lorsque la température ne dépasse pas 160°C. L'étude de la polymérisation de composites fibres de carbone / résine EpAc est donc envisageable.

6 APPLICATION AUX COMPOSITES

La phase finale de cette étude est la modélisation des profils de conversion des fonctions réactives et de température dans des composites résine EpAc / fibre de carbone polymérisés en dynamique dans l'installation industrielle. Une pièce massive a été réalisée et sera présentée ci-après. Nous avons tout d'abord réalisé la polymérisation en statique d'un bloc de composite.

Le paramétrage du modèle utilisé est toujours strictement identique à celui utilisé pour les films minces et les blocs de résine (paragraphe 5.2.1), seule la proportion de résine dans le matériau change. La présence des fibres n'est prise en compte que par son influence sur les échanges thermiques.

6.1 Bloc composite polymérisé par irradiation en statique

6.1.1 Définition d'un bloc et des conditions de polymérisation

Nous avons réalisé la polymérisation d'un bloc composite résine EpAc / fibres de carbone en proportions massiques 70 / 30. Ce bloc de résine présente la même géométrie que les blocs massifs de résine réalisés précédemment (6cm × 6cm × 3cm) (Figure 21).

La polymérisation a été réalisée en mode statique, à une fréquence de rayonnement de 50 Hz. Les résultats expérimentaux et modélisés sont présentés ci-après.

6.1.2 Résultats

Les résultats de la simulation obtenus au point le plus chaud du bloc sont présentés dans le Tableau 42 suivant.

Nous observons une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et le modèle utilisé sur composite. Ces résultats sont encourageants. Dans la limite de la précision de nos mesures, la fibre de carbone ne semble pas avoir d'influence particulière sur la cinétique de polymérisation de la résine EpAc qui présente globalement le même comportement que lorsque la résine se trouve seule.

<i>t</i> (s)	<i>D</i> (kGy)	<i>T exp</i> (°C)	<i>T modèle</i> (°C)	π_{exp}	$\pi_{modèle}$	<i>Tg modèle</i>
15	6,2	68	60	-	0,37	60
30	12,5	85	80	-	0,50	80
45	18,7	92	90	-	0,57	110
60	25	100	105	0,65	0,62	120

Tableau 42 : Résultats simulés et expérimentaux. Polymérisation d'un bloc composite, résine EpAc / fibres de carbone, Unipolis, électrons, irradiation en statique, 50 Hz, (*x* = 30 mm, *y* = 15 mm, *z* = 15 mm).

6.2 Pièce composite complexe polymérisée en dynamique

Nous avons ensuite étudié la validité du modèle sur une pièce composite complexe polymérisée en dynamique, dans des conditions tout à fait proches de ce qui est réalisé pour des matériaux industriels. La pièce composite polymérisée sous rayonnement pour la validation du modèle mis au point est présentée dans le paragraphe suivant.

6.2.1 Définition de la pièce

6.2.1.1 Géométrie

La pièce composite est un parallélépipède de dimensions 150 mm × 450 mm × 30 mm élaboré par drapage de préimprégnés (proportions massiques fibre / résine : 70 / 30). Une vue en coupe de la pièce est présentée ci-après (Schéma 6).

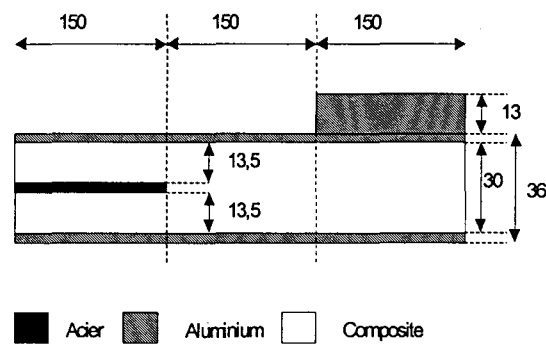


Schéma 6 : Vue en coupe de la pièce composite.

Trois parties différentes se distinguent. L'ensemble de la partie composite est compris entre deux plaques d'aluminium fines. La partie centrale est composée simplement de composite, la partie gauche comprend un insert acier en son cœur et un bloc d'aluminium épais a été placé sur l'une des faces de la partie droite afin de faire écran au rayonnement et de définir une zone

où la dose reçue est plus faible (Schéma 6). Ces trois parties distinctes seront nommées respectivement Partie I, II et III (Schéma 7). La pièce a été instrumentée (thermocouples) afin de suivre l'évolution de la température lors de la polymérisation (Schéma 7). La position des thermocouples est repérée par les numéros allant de 1 à 7.

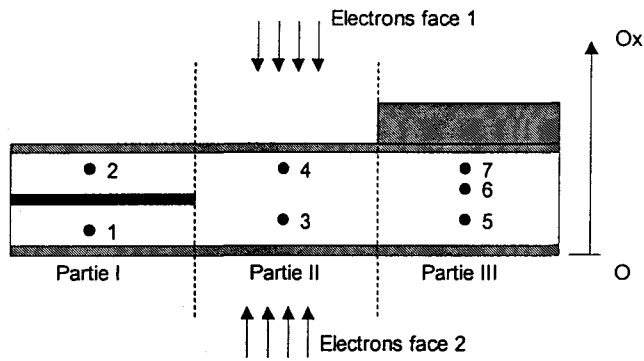
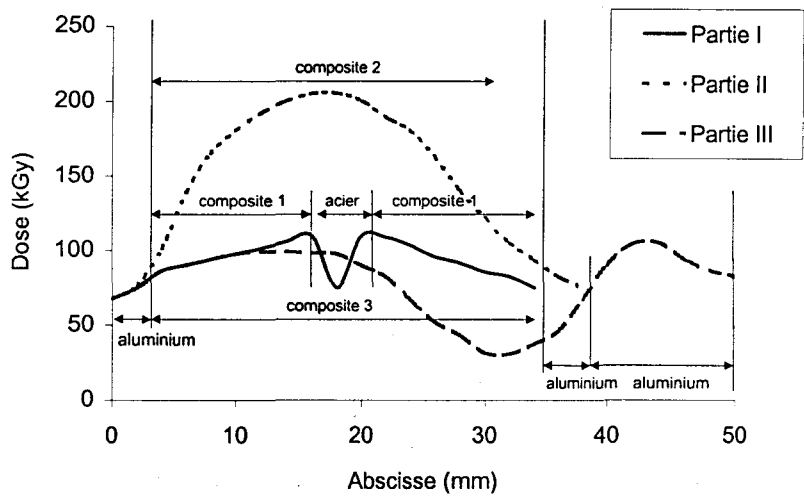


Schéma 7 : Pièce composite, Thermocouples repérés par leur numéro et représentés par le symbole •.
Présentation de la trajectoire des électrons lors de l'irradiation face recto, puis verso.

6.2.1.2 Application de la dose

La pièce a été polymérisée en dynamique, à une fréquence de rayonnement de 500 Hz. La polymérisation a été effectuée en appliquant des incréments de dose : la pièce a reçu 3×25 kGy de chaque côté, l'épaisseur du matériau étant importante. La face supérieure présentée sur le Schéma 6 a d'abord été irradiée (face 1). La pièce a ensuite été retournée afin d'effectuer l'irradiation de la deuxième face (face 2). Dans ces conditions, le profil de dose de rayonnement reçu par la pièce est le suivant :



Graphe 90 : Schéma de profil d'absorption de la dose dans la pièce composite.
Dose déposée en surface de 75 kGy de chaque côté, cumul de l'irradiation de chaque côté.

6.2.2 Analyses des résultats obtenus et discussion

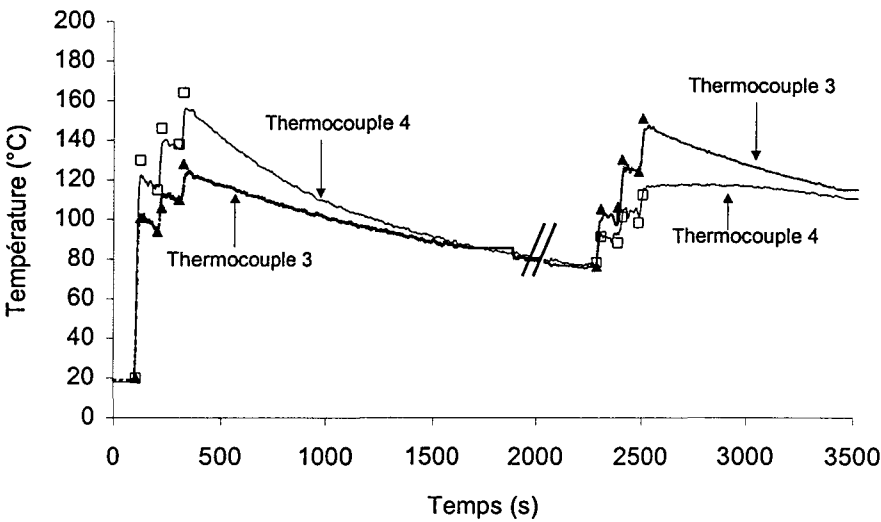
Nous allons discuter de l'ensemble des résultats obtenus lors de la polymérisation de la pièce composite. Les Tg étant directement reliées aux conversions, nous allons dans un premier temps discuter des profils thermiques et des conversions dans les différentes parties du composite, pour ensuite analyser la relation Tg / conversion.

6.2.2.1 Profils thermiques et conversion des fonctions acryliques

Nous étudierons tout d'abord la partie la plus simple, composée uniquement de composite, puis les parties I et III.

• Partie II : composite seul

Nous présentons sur le Graphe 91 suivant les variations expérimentales de la température pour les deux thermocouples placés dans cet élément, ainsi que les températures calculées en appliquant le modèle cinétique déterminé précédemment. Nous reportons également dans le Tableau 43 les valeurs des conversions modélisées et expérimentales.



Graphe 91 : Variation de la température dans la partie II de la pièce composite.
Courbes expérimentales (courbe continue) et modèle (symbole discontinu).

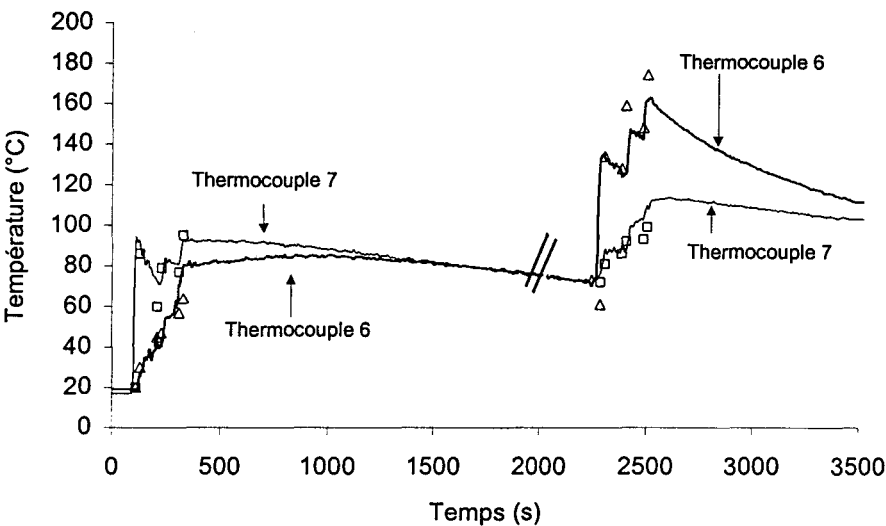
Partie	Position	π exp.	π modèle
II	3	0,90	0,89
	4	0,88	0,90

Tableau 43 : Valeurs de la conversion mesurée par spectroscopie infrarouge et de la conversion modélisée dans la partie II de la pièce composite.

Nous observons sur le Graphe 91 et dans le Tableau 43 une correspondance tout à fait satisfaisante des profils thermiques modélisés et expérimentaux, ainsi qu’une correspondance entre les conversions quasiment parfaite et inférieure à l’erreur expérimentale de mesure. Le modèle élaboré est donc tout à fait satisfaisant, les effets de débit de dose, l’influence de la température sont donc bien pris en compte.

• Partie III : bloc d’aluminium épais entre le faisceau d’électrons et la pièce composite

Nous présentons sur le Graphe 92 suivant les variations expérimentales de la température pour les thermocouples 6 et 7 placés dans cet élément, ainsi que les profils thermiques calculés en appliquant le modèle cinétique déterminé précédemment. Nous reportons également dans le Tableau 44 les valeurs des conversions modélisées et expérimentales.



Graphe 92 : Variation de la température dans la partie II de la pièce composite.
Courbes expérimentales (courbe continue) et modèle (symbole discontinu).

Partie	Position	π exp.	π modèle
III	5	0,83	0,98
	6	0,85	0,98
	7	0,88	0,90

Tableau 44 : Valeurs de la conversion mesurée par spectroscopie infrarouge
et de la conversion modélisée dans la pièce composite.

Les conversions expérimentales dans cette partie sont inférieures à celles atteintes dans le reste de la pièce, ce qui est conforme à nos attentes. Nous observons des différences entre les températures atteintes notables, ainsi que des écarts importants entre les conversions modèles et expérimentales, particulièrement pour les positions 5 et 6. Lors de l’irradiation de la

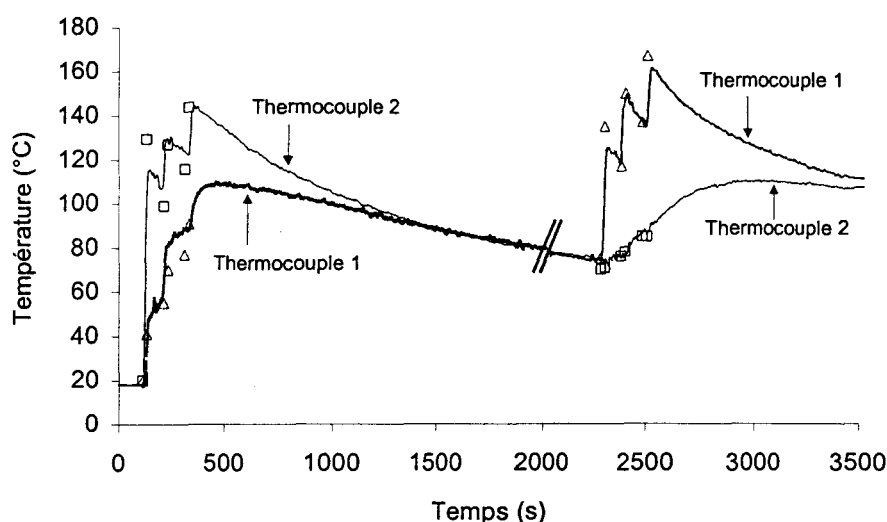
première face du composite (Schéma 7), les élévations de température modélisées sont inférieures aux températures expérimentales alors qu'elles sont plus importantes lors de l'irradiation de la deuxième face. La différence observée lors de l'irradiation de la deuxième face est liée à la conversion modélisée insuffisante de la résine lors du premier passage (la conversion modèle vaut 35 % après l'irradiation de la première face). Nous pouvons penser que la dose modèle reçue par le composite aux positions 5 et 6 est inférieure à la dose reçue effectivement. Ce phénomène est probablement lié à l'influence du bloc d'aluminium, qui freine les électrons incident, ce qui est effectivement pris en compte, mais qui génère des rayons X, plus pénétrants, dont les effets ne sont pas pris en compte dans le calcul de la dose absorbée. Une faible dose de rayons X peut entraîner l'obtention d'une conversion plus élevée aux positions 5 et 6 particulièrement lors du premier passage (premier régime cinétique, milieu fluide). Cette différence entraîne une densification plus importante du système et engendre une vitesse de polymérisation beaucoup plus faible lors de l'irradiation de la deuxième face du composite. La position de la Tg atteinte à la fin du premier passage par rapport à la température de polymérisation est particulièrement importante. Dans notre cas, ces températures sont toutes deux proches de 80°C, une erreur limitée sur la Tg atteinte lors de l'irradiation de la première face ou sur la température peut donc engendrer des comportements très différents lors de l'irradiation de la deuxième face. Cet effet est à rapprocher de ce que nous observons lors des polymérisations fractionnées de blocs de résine. L'erreur observée pour la position 7 est tout à fait limitée car cet échantillon reçoit dès l'irradiation de la première face du composite une dose suffisante et l'effet des rayons X serait négligeable.

• Partie I : introduction d'un insert en acier au centre du composite.

Nous présentons sur le Graphe 93 les variations expérimentales de la température pour les thermocouples 1 et 2 placés dans cet élément, ainsi que les profils thermiques calculés en appliquant le modèle cinétique déterminé précédemment. Nous reportons également dans le Tableau 45 les valeurs des conversions modélisées et expérimentales.

<i>Partie</i>	<i>Position</i>	<i>π exp.</i>	<i>π modèle</i>
I	1	0,88	0,9
	2	0,88	0,86

Tableau 45 : Valeurs de la conversion mesurée par spectroscopie infrarouge et de la conversion modélisée dans la pièce composite.



Graph 93 : Variation de la température dans la partie I de la pièce composite.

Courbes expérimentales (courbe continue) et modèle (symbole discontinu).

Nous observons dans cette partie une relativement bonne correspondance entre les températures et les conversions modélisées et expérimentales. Pour la position 1, les températures atteintes lors de l'irradiation de la première face du composite sont légèrement sous estimées. Ce thermocouple se trouvant derrière la plaque d'acier lors de l'irradiation de la première face du composite. Cet écart peut être, comme pour la partie III, lié à la conversion des électrons en rayons X au travers de la plaque acier qui a été insérée dans le composite, et donc à une dose additionnelle reçue par le composite derrière l'acier (position 1). Cet effet est cependant beaucoup moins net que dans la partie III car dans toute la partie I, la dose reçue par le matériau entraîne l'obtention d'une T_g supérieure à la température de polymérisation au début du second passage. De même, lors de l'irradiation du second côté de la plaque, aucun effet notable n'est observé sur le thermocouple 2.

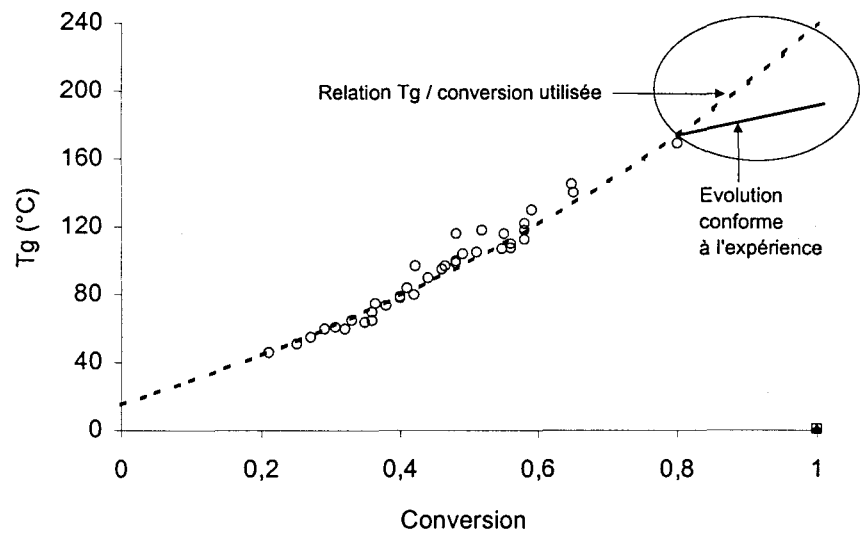
6.2.2.2 Températures de transition vitreuse

La température de transition vitreuse a été mesurée expérimentalement par DMTA. Les échantillons ont été prélevés à différents endroits dans la pièce correspondant approximativement aux positions des thermocouples repérées par les numéros 1 à 7. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 46. Nous notons que la température de transition vitreuse modélisée est la température de transition vitreuse d'un échantillon de résine seule de conversion équivalente à celle de la résine dans le composite. Elle correspond à la courbe T_g / conversion sur résine seule. La correspondance entre la mesure de la transition vitreuse par DMTA sur résine seule et sur composite n'a pas du tout été prise en compte dans cette étude.

<i>Partie</i>	<i>I</i>		<i>II</i>		<i>III</i>		
<i>Position</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
<i>Tg exp.</i>	186	189	187	187	176	184	186
<i>Tg modèle</i>	204	190	203	204	232	232	205

Tableau 46 : Valeurs de la Tg mesurée par DMTA et de la Tg calculée dans la pièce composite.

Les Tg modélisées sont cohérentes avec les conversions modélisées, mais supérieures aux Tg expérimentales. Lorsque les conversions modèles sont en bonne concordance avec les conversions expérimentales (thermocouples 1, 3, 4, 7), nous observons néanmoins une surestimation des températures de transition vitreuses obtenues. Ceci est observé seulement lorsque la conversion dépasse 80 %. Nous pouvons penser qu'à forte conversion, des phénomènes de dégradation, de scission de chaîne sont susceptibles d'intervenir. Ceci n'est aucunement pris en compte dans la relation entre Tg et conversion modèle, et nous surestimons la température de transition vitreuse du système pour des conversions comprises entre 80 et 100 %. Ce léger décalage pourra être rapidement corrigé en prenant en compte l'occurrence de phénomènes de scission de chaînes dans la relation Tg / conversion pour des conversions supérieures à 80 %. Nous présentons sur le graphe suivant la courbe modèle que nous avons utilisée pour la relation Tg / conversion ainsi que le profil qui est plutôt observé expérimentalement pour des taux de conversion très élevés. Nous notons que la relation Tg / conversion est tout à fait vérifiée sur le domaine de conversion de 0 à 80 %.



Graphe 94 : relation Tg / conversion modèle. Evolution de la Tg pour des conversions comprises entre 80 et 100 % en meilleure adéquation avec l'expérience.

Cette correction permettra d'obtenir des températures de transitions vitreuses modèles en parfaite adéquation avec l'expérience sur le domaine de conversion entier et évitera le léger décalage observé uniquement à conversion élevée.

7 CONCLUSION CONCERNANT LA MODELISATION

L'ensemble des paramètres contrôlant la polymérisation réticulante sous rayonnement a donc été pris en compte et a permis l'établissement d'un modèle cinétique destiné à modéliser l'avancement de la polymérisation sous rayonnement en fonction des paramètres du traitement ionisant. Des paramètres différents ont été définis pour modéliser l'irradiation de films minces sous azote ou sous films de Pet.

Les paramètres de modélisation ont été définis sur des cinétiques effectuées à température ambiante, à des débits de dose différents. Le modèle a ensuite permis un suivi cinétique des polymérisations sur films minces sous le générateur CB150 en isotherme sur une large gamme de température, ainsi qu'à Unipolis pour la polymérisation de films minces. La modélisation de la polymérisation de matériaux massifs en résine et de composite carbone / résine a également été réalisée avec succès dans des cas très différents. L'influence de la dose, du débit de dose, de la température, de la vitrification de la résine est bien prise en compte. Ce modèle pourra être utilisé pour la prédiction des propriétés de pièces industrielles et pour la définition préalable des paramètres du traitement sous rayonnement ionisant.

Les points principaux de ce chapitre sont récapitulés sur la page suivante.

En résumé...

L'ensemble des résultats expérimentaux acquis lors de notre étude ont permis la modélisation de la polymérisation sous rayonnement de composites résine EpAc / fibres de carbone. Un modèle semi-mécanistique a été développé, il permet le calcul de la conversion et de la température de transition vitreuse atteinte par le système réactif à partir :

- ✓ **Du débit de dose,**
- ✓ **De la durée de l'irradiation**
- ✓ **De la température.**

Pour mettre au point ce modèle, la vitesse de polymérisation a été définie dans les régimes cinétiques 1 et 3 comme dépendant de :

- ✓ **la concentration en fonctions réactives,**
- ✓ **la concentration en radicaux libres, qui est fonction de l'amorçage et de la terminaison de la polymérisation, et qui a été exprimée en fonction du débit de dose,**
- ✓ **la constante cinétique de propagation de la polymérisation, exprimée en fonction de la température .**

La transition entre les deux régimes cinétiques est due de la vitrification du milieu. Celle-ci est définie par une relation de type WLF, et le passage du régime 1 au régime 3 est fonction :

- ✓ **de l'écart entre la température de transition vitreuse et la température de réaction,**
- ✓ **du débit de dose du rayonnement incident,**

Le modèle cinétique a été élaboré puis validé sur :

- ✓ **des films minces polymérisés sous le rideau d'électrons du générateur CB150,**
- ✓ **des films minces polymérisés en statique à Unipolis,**
- ✓ **des blocs de résines polymérisés en statique à Unipolis,**
- ✓ **un bloc composite polymérisé en statique à Unipolis,**
- ✓ **une pièce composite complexe polymérisée en dynamique à Unipolis.**

CONCLUSION GENERALE.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont pour but la modélisation des propriétés thermomécaniques et de l'avancement de la polymérisation sous rayonnement d'une formulation industrielle. Cette résine a été choisie comme matrice pour des composites thermostables utilisés dans le domaine aéronautique. La résine est une formulation acrylate polymérisant sous rayonnement par un mécanisme radicalaire.

Nous pouvons décomposer la démarche que nous avons adoptée pour résoudre ce problème en trois étapes successives :

- L'étude des cinétiques de polymérisation de la résine EpAc sous rayonnement ionisant. Ces travaux ont nécessité l'identification des paramètres considérés comme « pesants » sur le comportement cinétique (dose, débit de dose, température) ; ainsi que la quantification précise de leur influence.

- La corrélation de l'avancement chimique de la réaction avec les propriétés mécaniques du matériau polymère.

- La mise en équation de toutes les relations précédentes et la validation du modèle sur les échantillons de résine seule, puis sur les composites résine / fibres de carbone.

Les études cinétiques et mécaniques ayant pour objectif l'élaboration d'un modèle prédictif des propriétés des matériaux élaborés sous rayonnement, un soin tout à fait particulier a été consacré à la mise au point de méthodes d'analyse précises et bien reproductibles.

Les aspects les plus fondamentaux de ce travail ont été étudiés sur des échantillons polymérisés sous un accélérateur à rideau d'électrons de laboratoire. Différentes étapes ont donc été nécessaires afin de corréler cette étude aux résultats acquis dans l'installation industrielle, avec un générateur d'électrons à faisceau pulsé.

L'étude cinétique a été conduite sur des films minces de résine et a mis en évidence les points fondamentaux suivants :

- la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la racine carrée du débit de dose du rayonnement dans les tous premiers instants de la polymérisation, ce qui correspond à l'occurrence de réactions de terminaison de la polymérisation bimoléculaires dans un milieu fluide. Le milieu réactionnel vitrifie rapidement, ce qui conduit à la mesure d'une vitesse de réaction proportionnelle au débit de dose en fin de réaction. La transition entre ces deux cas extrêmes est fonction de la température de polymérisation et de la température de transition vitreuse du système, ainsi que du débit de dose du rayonnement.

- La vitesse de réaction présente une dépendance en la température de polymérisation qui suit une loi d'Arrhénius. Les énergies d'activation correspondantes ont été déterminées en début et fin de polymérisation.

- L'influence de la nature pulsée du faisceau d'électrons dans l'installation industrielle a été évaluée. La fréquence du rayonnement incident n'intervient pas sur la cinétique de polymérisation de la résine EpAc sur films minces, nous obtenons en effet les mêmes résultats quelle que soit la fréquence à laquelle est déposée la dose de rayonnement.

Lors de l'étude des propriétés mécaniques, nous avons particulièrement mis en évidence une relation bijective entre la température de transition vitreuse mesurée par analyse thermo mécanique dynamique et la conversion des fonctions acryliques mesurée par spectroscopie infrarouge. Cette relation est valable pour des matériaux polymérisés dans des conditions diverses. Par ailleurs, nous avons calculé la masse entre nœuds de réticulation des polymères formés et étudié l'hétérogénéité de certains matériaux.

Enfin, l'acquisition de toutes ces connaissances sur films minces a permis la détermination d'une équation semi-mécanistique, modèle de la polymérisation de la résine sous rayonnement. La transposition à des matériaux épais, et à des composites fibres / résine a été réalisée.

Finalement, les objectifs scientifiques et technologiques de cette étude, à savoir la compréhension des phénomènes physico-chimiques entrant en jeu lors de la polymérisation sous rayonnement ionisant de la résine EpAc et l'élaboration d'un modèle prédictif de l'avancement de la réaction et des propriétés mécaniques du matériau ont été atteints. Les premiers essais de transposition de ce modèle à des pièces composites ont montré la cohérence des résultats obtenus. A terme, le modèle développé pourra donc être utilisé sur des structures industrielles. Les méthodologies mises au point pourront être également transposées à d'autres formulations radioréticulables.

Au niveau académique, ce travail pourrait être complété par une étude plus poussée de l'hétérogénéité du matériau, et notamment de l'influence sur celle-ci du débit de dose, et de la nature pulsée du faisceau d'électrons. Concernant la chimie du système, une étude plus poussée de l'amorçage de la polymérisation serait intéressante, particulièrement en ce qui concerne la variation de $G(R^{\bullet})$ avec la composition initiale de la résine, la conversion des fonctions réactives, la température, le débit de dose.

ANNEXES.

1 RESOLUTION DE L'EQUATION DE LA CHALEUR.

L'équation de la chaleur que nous avons à résoudre se présente sous la forme suivante :

$$\left(\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \right) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{\alpha C_p} \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} + \frac{\Delta H_0}{\alpha C_p} \frac{\partial \pi(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (94)$$

Cette équation est une équation aux dérivées partielles non linéaires, qui ne présente pas de solution analytique. Il est donc nécessaire d'effectuer une résolution numérique de l'équation. La discrétisation du problème permet de rendre le problème calculable par un ordinateur et d'obtenir des solutions numériques aussi proches que possible des solutions analytiques. La discrétion consiste à remplacer dans l'équation initiale les dérivées partielles en temps $\frac{\partial T(x,t)}{\partial t}$ et dans l'espace $\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}$ par des approximations calculables par itération. Pour ce calcul, nous avons utilisé la méthode des élément finis. Cette méthode consiste à réaliser un maillage de l'espace et du temps. L'espace est divisé en intervalles de pas Δx et le temps en intervalles de pas Δt . Un point de coordonnées T_n^p du maillage a pour coordonnées $n\Delta x$ et $p\Delta t$. La résolution de l'équation se fait suivant les temps croissants. Au temps $t=0$, les valeurs $T(x, 0)$ sont connues et on cherche à calculer les $T(x, \Delta t)$. La discrétisation s'effectue en prenant une différence finie centrée pour la dérivée en temps $\frac{\partial T(x,t)}{\partial t}$, $\frac{\partial D(x,t)}{\partial t}$, $\frac{\partial \pi(x,t)}{\partial t}$ et une différence finie décentrée pour la dérivée partielle dans l'espace $\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}$, ce qui nous conduit aux approximations suivantes :

$$\left(\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \right)_n^p \approx \frac{T_n^{p+1} - T_n^p}{\Delta t} \quad (95)$$

$$\left(\frac{\partial D(x,t)}{\partial t} \right)_n^p \approx \frac{D_n^{p+1} - D_n^p}{\Delta t} \quad (96)$$

$$\left(\frac{\partial \pi(x,t)}{\partial t} \right)_n^p \approx \frac{\pi_n^{p+1} - \pi_n^p}{\Delta t} \quad (97)$$

$$\left(\frac{\partial T(x,t)}{\partial x^2} \right)_n^p \approx \frac{T_{n+1}^p - 2T_n^p + T_{n-1}^p}{\Delta x^2} \quad (98)$$

Ce qui nous donne le résultat suivant :

$$T_n^{p+1} = \frac{\alpha \Delta t}{\Delta x^2} (T_{n+1}^p + T_{n-1}^p) + T_n^p \left(1 - 2 \frac{\alpha \Delta t}{\Delta x^2} \right) + \frac{D_n^{p+1} - D_n^p}{C_p} + \frac{\Delta H_0}{C_p} (\pi_n^{p+1} - \pi_n^p) \quad (99)$$

Nous pouvons donc, à partir des conditions initiales et aux limites calculer la température à tout instant et en tout point du matériau.

Certaines remarques générales concernant la résolution numérique des problèmes de conduction sont importantes. En effet, plus Δx et Δt sont grands, plus la résolution du problème est rapide. Cependant, des valeurs plus petites permettent d'obtenir une précision plus grande. Il est donc séduisant de choisir un pas faible dans l'espace pour avoir une bonne résolution spatiale et un pas en temps plus grand afin d'accélérer le calcul numérique. Cependant, ceci n'est toutefois pas possible car les valeurs de Δx et Δt ne peuvent être

choisies indépendamment l'une de l'autre. Le paramètre $M = \frac{\Delta x^2}{\alpha \Delta t}$ joue un rôle particulier

dans la résolution numérique. Si M est inférieur à 2, le coefficient de T_n^p dans l'équation 7 devient négatif, ce qui est incompatible avec le second principe de la thermodynamique.

Supposons en effet un système extrêmement simple ($\Delta H=0$, $\Delta D=0$), où les températures T_{n-1}^p

et T_{n+1}^p sont égales et inférieures à T_n^p . Alors, après un temps Δt , si $M < 2$, T_n^{p+1} serait

inférieur à la température initiale de T_{n-1}^p et T_{n+1}^p , ce qui contredit la logique des flux de chaleur. D'un point de vue numérique, les valeurs de M inférieures ou égales à 2 conduisent à

des divergences et des instabilités de calcul. Il est donc souhaitable de prendre $M = \frac{\Delta x^2}{\alpha \Delta t} > 2$,

ceci pour un système à deux dimensions. Par ailleurs, dans la résolution de notre problème les conditions en surface sont les conditions de Fourier :

$$\left(\frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{h}{\lambda} (T_{ext} - T(0, t)) \quad (100)$$

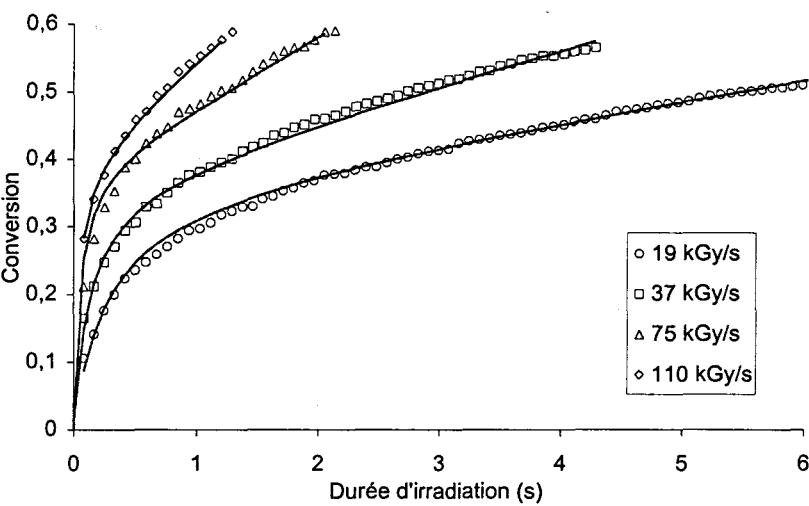
(flux calculés suivant l'axe Ox, de l'air vers l'intérieur du matériau)

Ces conditions conduisent à l'approximation suivante que nous avons utilisée lors de la résolution du problème posé :

$$T_0^p = \left(\frac{T_{\Delta x}^p + \frac{h \Delta x}{\lambda} T_{ext}}{\frac{h \Delta x}{\lambda} + 1} \right) \quad (101)$$

2 SIMULATIONS DES CHAMPS DE TEMPERATURE, POLYMERISATION SOUS ATMOSPHERE INERTE.

Nous présentons sur le Graphe 95 les variations expérimentales et modélisées de la conversion en fonction de la durée d'irradiation pour des polymérisations de la résine EpAc effectuées à température ambiante, sous atmosphère inerte, sous le rideau d'électrons du générateur CB 150.



Graphe 95 : Courbes cinétiques utilisées pour la modélisation des profils thermiques (points expérimentaux obtenus par IRTF représentés par la symbolique discontinue et cinétique modèle en trait continu). Générateur CB 150 – Résine EpAc polymérisée sous azote.

Ces courbes ont été obtenues à partir de l'équation empirique suivante :

$$\pi(t) = c1 \times t + c2 - \frac{1}{c3 \times t + c4}$$

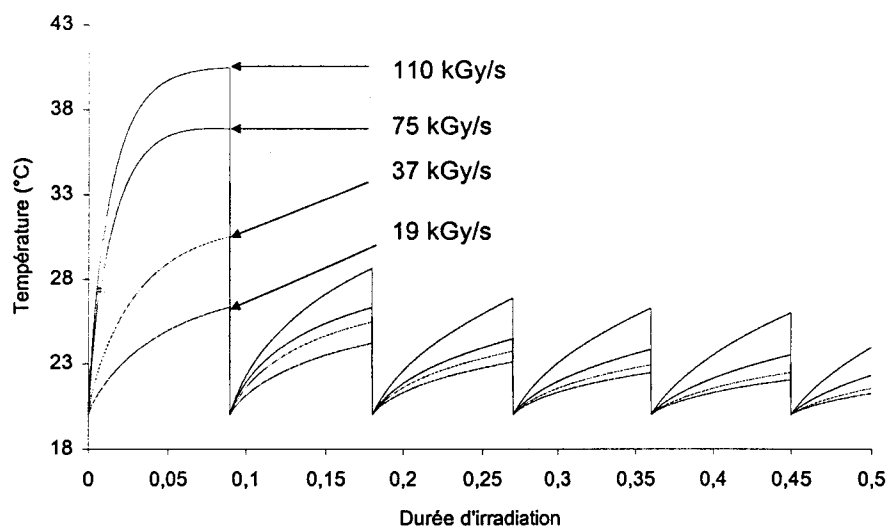
(102)

Les paramètres utilisés sont présentés dans le Tableau 47.

Débit de dose (kGy/s)	Text = Tf (°C)	Coefficients utilisés dans la modélisation			
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
19	20	0,029	0,358	10	2,79
37	20	0,0504	0,37	20	2,70
75	20	0,0998	0,39	50	2,56
110	20	0,157	0,4	60	2,50

Tableau 47 : Valeurs des quatre coefficients de l'équation cinétique de polymérisation.
Résine EpAc - générateur CB 150.

A partir de ces données, nous obtenons les profils thermiques présentés sur le Graphe 96.



*Graphe 96 : Profils thermiques modélisés. Polymérisation de la résine EpAc sous atmosphère inerte.
Générateur CB 150.*

Nous constatons que l'échauffement le plus important se produit pendant le premier passage. Cet échauffement peut atteindre des valeurs relativement élevées (+ 20°C pour la polymérisation effectuée à 110 kGy.s⁻¹), le premier incrément de dose conduisant à l'élévation majeure de température.

3 ACCESSOIRE EMBARQUE POUR LES POLYMERISATIONS A TEMPERATURE DIFFERENTE DE L'AMBIANTE

Un système embarqué a été mis au point pour les polymérisations sur le générateur CB 150 à température différente de l'ambiante. Le système a été conçu en regard des limites de notre installation (masse limitée, encombrement réduit, facilité d'utilisation, autonomie). Pour la partie thermique du dispositif, nous utilisons un bloc métallique usiné qui est placé au préalable en étuve afin d'atteindre la température voulue. Le métal sert de « réserve de chaleur ».

Ce bloc a été usiné afin de permettre le positionnement d'échantillons sous forme de faces NaCl revêtues de résine ou de films pour les analyses mécaniques. Des thermocouples permettent de mesurer la température dans le bloc métallique, mais aussi à proximité de la surface et au cœur des faces NaCl afin de valider l'efficacité du système. Pour les analyses de routine, on considérera que la température de polymérisation est égale (ou directement reliée) à la température du bloc métallique. Un gel à base de produits siliconés est utilisé pour les contacts thermocouple / matériau. Ce dispositif est surmonté d'un couvercle (film de Pet) et peut être mis sous atmosphère d'azote afin d'éviter l'inhibition par l'oxygène. Une vue de dessus et en coupe du bloc métallique est présentée ci-après. L'enregistreur de température (Easylog EVAL de Radiospa) permet d'acquérir des mesures à intervalles de temps réguliers (5 secondes minimum). Les mesures de température sont faites par le biais de thermocouples (type K voire T) et peuvent être reprises sur micro-ordinateur et traitées par un tableur. Cet appareil présente un encombrement réduit (70 mm * 54 mm * 26 mm) ainsi qu'une masse faible.

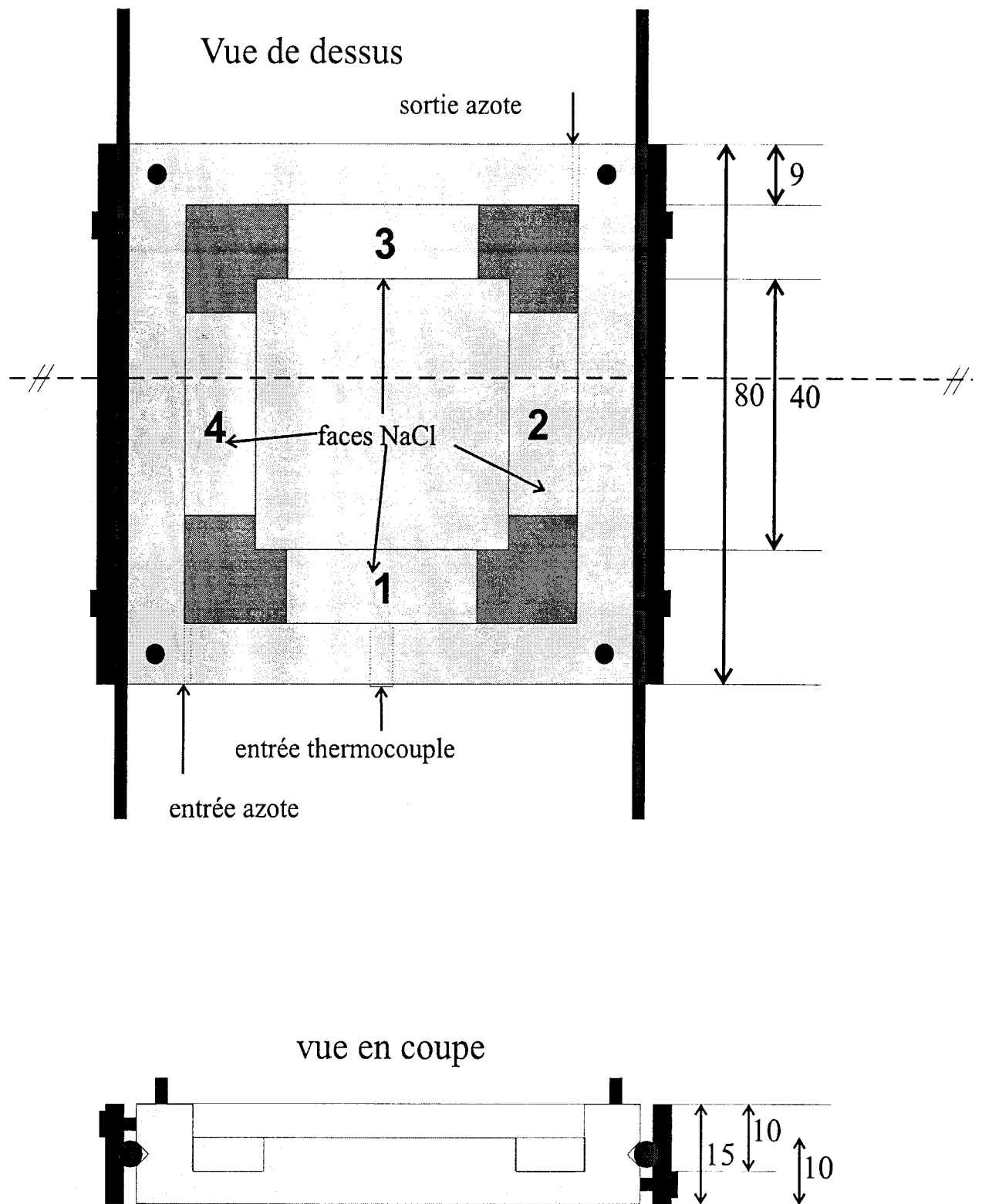


Figure 22 : Vues de dessus et en coupe du bloc thermique servant aux essais à température variable sous le générateur CB 150.

4 PHOTOPOLYMERISATION DE LA RESINE EPAC

4.1 Comparaison des cinétiques de photopolymérisations de films minces de résine EpAc et d'une résine polyuréthane acrylique.

4.1.1 Mode opératoire

4.1.1.1 Matériel

Pour nos essais, la résine EpAc sensibilisée par un photoamorceur a été polymérisée sous rayonnement UV au moyen d'une lampe au Xénon (lampe Hanovia polychromatique de 900 Watts (Figure 23)). Le rayonnement UV issu de cette lampe est un rayonnement froid. Nous utilisons cette lampe sous 40 Ampères. Sa puissance lumineuse est faible et permet une approche fine de la polymérisation à faible dose. Nous pouvons en effet travailler avec des petits incréments de dose (environ 8 mJ.cm^{-2}).

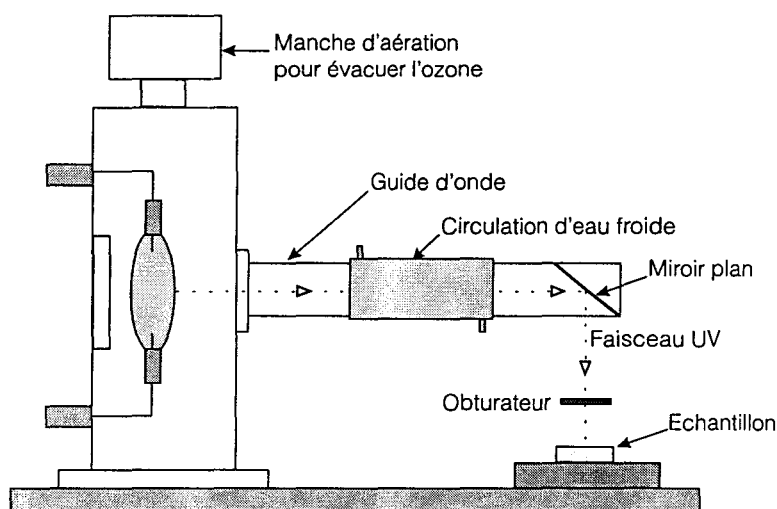


Figure 23 : Montage de la lampe Hanovia L 5 430 000 de 900 watts.

4.1.1.2 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés en étalant une fine couche de résine entre une face et une demi-face de NaCl. Les faces de NaCl sont suffisamment transparentes au rayonnement UV pour permettre de traiter les formulations dans une cellule fermée. Le fait d'enfermer le monomère entre 2 faces nous permet de minimiser les effets d'inhibition dus à l'oxygène. La viscosité de la résine est telle que nous sommes obligés de la chauffer pour parvenir à l'étaler à l'aide d'une règle à spirale calibrée (Bar Coater). L'épaisseur du film (10 microns) est garantie par la présence de deux petites cales en film de polytétrafluoroéthylène. (Figure 24). Voici un schéma représentant la formulation prise en "sandwich" :

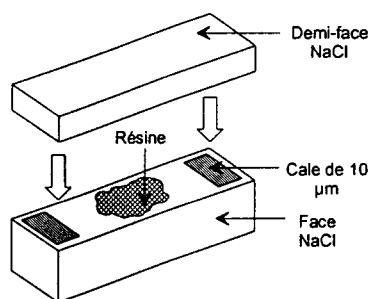


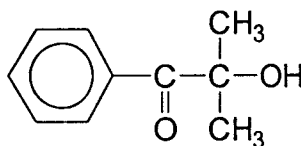
Figure 24 : Représentation du monomère pris en sandwich entre une demi-face de NaCl et une face entière.

La polymérisation est obtenue par application d'incrément de dose et la cinétique de réaction est suivie par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (voir Chapitre II pour les méthodes d'analyse). La conversion, notée π , est calculée comme il a été détaillé dans le Chapitre 2 concernant les méthodes d'analyse

4.1.2 Cinétique de polymérisation de la résine EpAc et comparaison avec un monomère polyuréthane acrylique.

4.1.2.1 Différences de comportement cinétique

A titre de comparaison, nous avons en effet irradié dans les mêmes conditions (0,5 % en masse de photoamorceur) la résine EpAc et une résine à base de polyuréthane acrylique dilué dans un monomère difonctionnel classique, le diacrylate de tripropylèneglycol. Nous avons utilisé le Darocur 1173 comme photoamorceur pour ces polymérisations. Celles-ci présentent respectivement un taux de conversion de 21 % et de 80 % pour une dose reçue de 200 mJ/cm^2 (4 secondes d'irradiation) (Graphe 97).



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

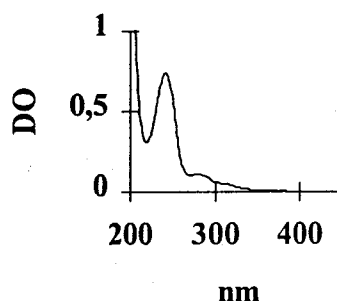
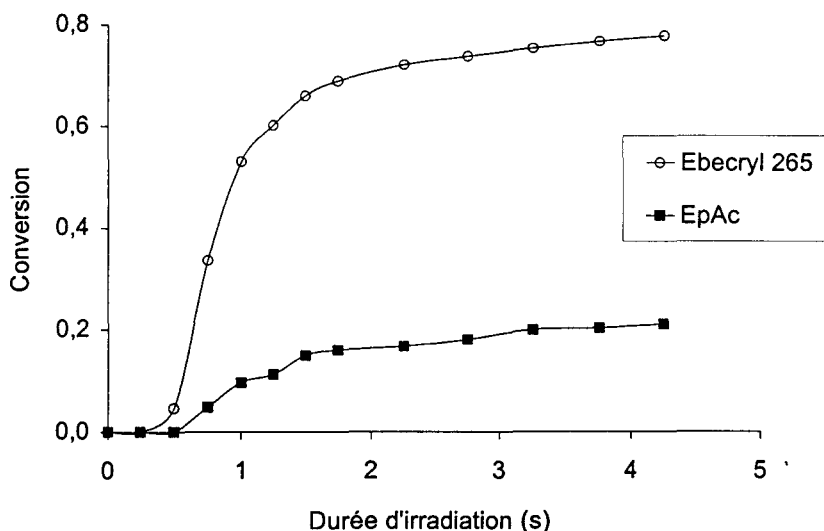


Figure 25 : Spectre d'absorption du Darocur 1173 dans MeOH. $c = 0.1 \text{ g.l}^{-1}$. $l = 1 \text{ mm}$.



Graphe 97 : Comparaison des cinétiques de polymérisation des résines EpAc et Ebecryl 265.
 0,5 % de Darocur 1173. Polymérisation sous la lampe Hanovia.

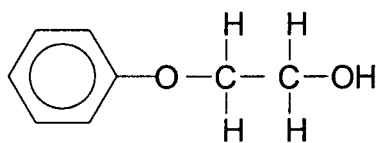
Durée d'irradiation (s)	Taux de conversion			
	Ebecryl 265	EpAc		
	0,5 % amorceur	0,5 % amorceur	1,2 % amorceur	4,1 % amorceur
0,5	2 %	0 %	8,2 %	18 %
1	51 %	9,5 %	12 %	22 %
1,5	65 %	15 %	21 %	25 %
4,25	80 %	21 %	30 %	32 %
8,25		26 %	36 %	39 %

Tableau 48 : Conversion de monomères acryliques. Polymérisation sous la lampe Hanovia.

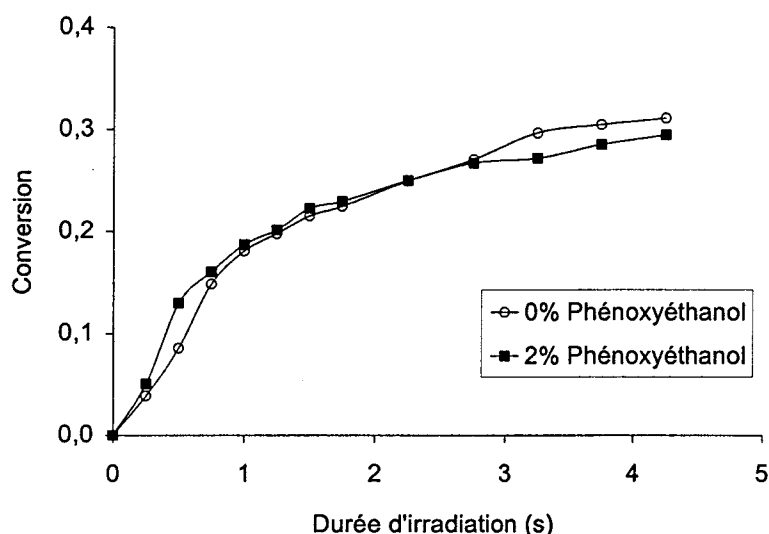
Nous constatons que la conversion de la résine EpAc sous rayonnement est extrêmement faible. Cette conversion augmente toutefois en augmentant la quantité de photoamorceur. Nous avons alors émis l’hypothèse que le photoamorceur pouvait jouer un rôle de plastifiant au sein de la formulation.

4.1.2.2 Rôle plastifiant de l’amorceur ?

Nous avons remplacé une partie de la part de photoamorceur par un additif de structure assez semblable à celle du photoamorceur, utilisé comme agent de coalescence de latex en raison de ses effets plastifiants (2-phénoxyéthanol). Nous n’observons alors aucune différence entre la cinétique obtenue avec ou sans le plastifiant (Graphe 98).



2-phénoxyéthanol



Graph 98 : Influence du phénoxyéthanol sur la cinétique de photopolymérisation de la résine EpAc.
1,2 % de Darocur 1173 (photoamorceur). Polymérisation sous la lampe Hanovia.

Finalement, l'augmentation du taux de conversion avec le pourcentage de photoamorceur introduit ne peut donc être expliqué ni par une quantité insuffisante, ni par un rôle de plastifiant du photoamorceur compte tenu des résultats précédents.

4.1.2.3 Phénomène de vitrification de la résine

On est donc amené à considérer que la faible conversion de la résine EpAc est liée au phénomène de vitrification du matériau qui limite la mobilité des radicaux mis en jeu. Des effets thermiques, nous l'avons vu, peuvent en effet avoir une influence considérable sur la polymérisation. En effet, la présence d'une quantité supérieure de photoamorceur permet de créer davantage de sites de polymérisation par unité de temps dès le début de la réaction et donc de dégager une quantité de chaleur plus importante. Celle-ci favorise la mobilité des radicaux et des monomères, et permet d'obtenir une conversion plus importante, la limite due à la vitrification du milieu (T_g) étant reportée à une température supérieure.

De plus, la très nette différence de comportement entre la résine EpAc et l'Ebecryl 265 peut également s'expliquer de par leur grande différence en terme de transition vitreuse. En effet on note des températures de transition vitreuse respectives de 50°C et 60°C pour des

conversions de 0,3 pour la EpAc et de 0,8 pour la résine polyuréthane. Le plafonnement de la conversion peut donc s'expliquer par la vitrification du milieu.

4.2 Influence de la température sur la photopolymérisation

4.2.1 Moyens utilisés

Ces polymérisations ont été effectuées sous le rayonnement ultra violet du Minicure, et à l'aide d'une cellule chauffante pour l'infrarouge. L'appareil Minicure se compose d'un tapis roulant sur lequel on dépose l'échantillon à traiter (Figure 24). Ce tapis roulant entraîne l'échantillon sous des lampes émettant un rayonnement chaud. Un radiomètre permet de mesurer la dose délivrée. Cette dose dépend de la vitesse de défilement du tapis roulant. La dose minimale appliquée est de l'ordre de 10 mJ.cm^{-2} .

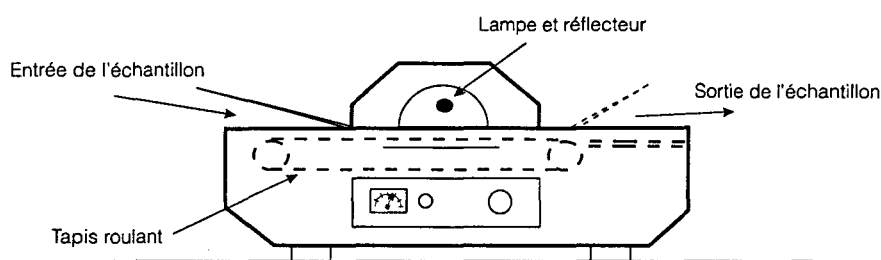
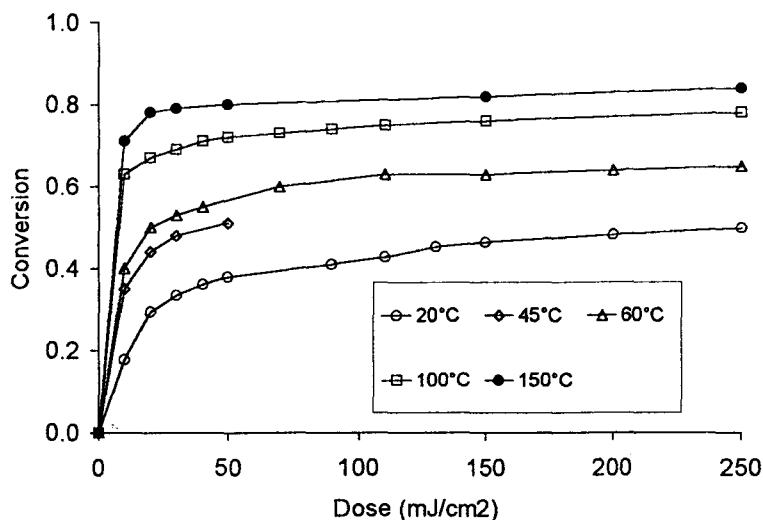


Figure 26 : Appareil de rayonnement UV minicure.

4.2.2 Résultats

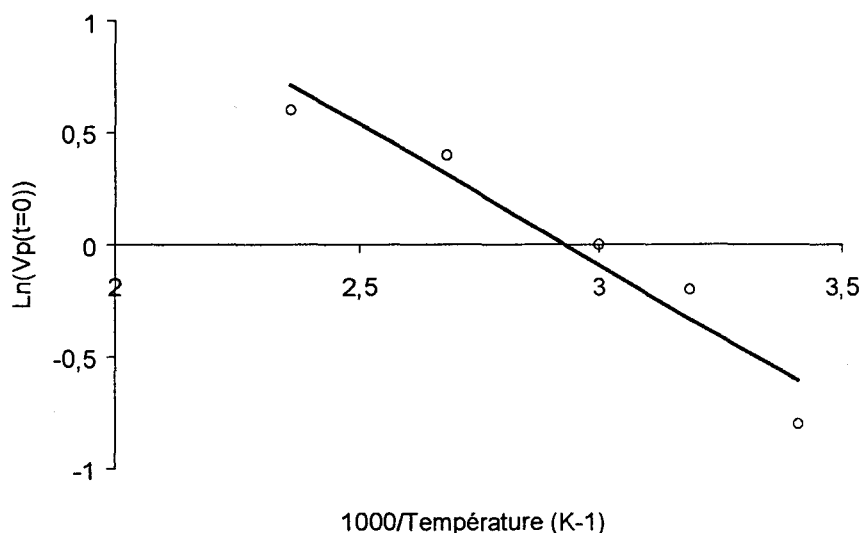
Ces essais ont été effectués avec le minicure, et à l'aide d'une cellule chauffante pour l'infrarouge. L'ensemble des cinétiques obtenues en isotherme à différentes températures est présenté sur le Graphe 99 ci – dessous. La température a une influence capitale sur la vitesse de polymérisation, en particulier en début de polymérisation. Une température plus élevée permet d'atteindre une conversion plus importante avant que ne s'opère la vitrification du milieu.



Graph 99 : Photopolymérisation de la résine EpAc. Influence de la température de polymérisation photoamorceur (Darocur 1173). Polymérisation sous le minicure. Débit de dose : $24,5 \text{ mJ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Nous avons représenté sur le Graphe 100 suivant l'évolution de la vitesse de polymérisation initiale en fonction de la température de réaction. Nous pouvons décrire la dépendance de la vitesse de polymérisation initiale avec la température par une relation de type Arrhénius :

$$(V_p)_{t=0} \propto A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (103)$$



Graph 100 : Photopolymérisation de la résine EpAc. Influence de la température de polymérisation sur la vitesse initiale de polymérisation photoamorceur (Darocur 1173). Polymérisation sous le minicure.

Les valeurs des énergies d'activation calculées sous rayonnement ionisant ou en photopolymérisation sont relativement différentes. Cela est dû à l'influence différente de la température sur des modes d'amorçages par des mécanismes différents.

5 POLYMERISATION DE LA RESINE EPAC SOUS RAYONNEMENT GAMMA

5.1 Présentation de la source Gammacell 220

Nos échantillons sont placés dans un cylindre de diamètre 15 cm et de hauteur 20 cm environ. Celui-ci est descendu au cœur de l'installation pour l'irradiation. Le Co^{60} entoure ce cylindre. La distribution de la dose est donc de géométrie circulaire.

Le débit de dose de la source diminue avec le temps. Il est fonction de la période de demi-vie du Co^{60} , qui est de 5,3 ans. Le débit de dose était de 7,67 kGy/h le 1^{er} octobre 1971.

Celui-ci se calcule en appliquant la formule suivante :

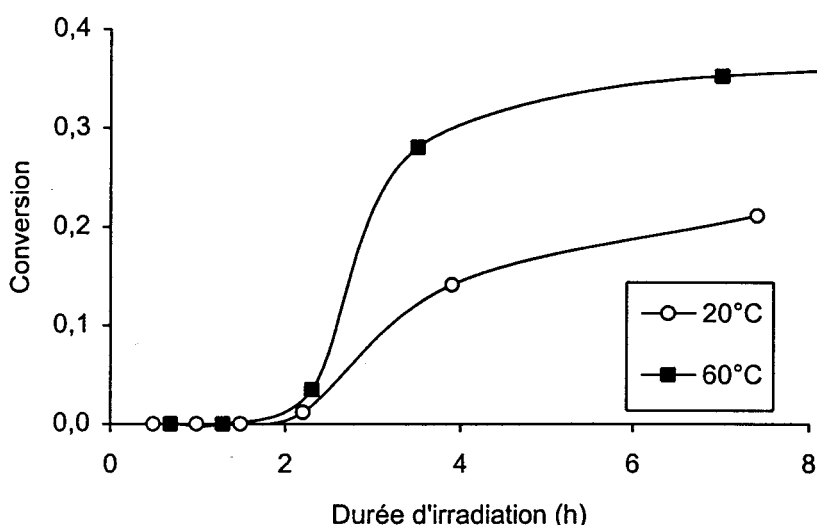
$\dot{D} = 7.67 \times (0.8768)^x$, où x représente la durée écoulée depuis le 01/10/1971, exprimée en années. Cela nous conduit à un débit de dose approximatif de 0,3 kGy/h, soit de 10^3 à 10^5 fois moins que le débit de dose du générateur CB150. La température dans la cellule d'irradiation est de 25°C environ.

5.2 Présentation des essais réalisés

Nous avons polymérisé des films minces de résine EpAc étalés entre deux faces NaCl pour mesurer la conversion des fonctions acryliques. Ces échantillons ont été soigneusement entourés de ruban adhésif et emballés dans du papier d'aluminium afin de maintenir les faces NaCl serrées et de limiter la diffusion de l'oxygène dans le film au cours de l'expérience. (Ils n'ont cependant pas été placés sous atmosphère d'azote). Les essais ont été réalisés respectivement à température ambiante et à 60°C. Les essais à température élevée ont été effectués en installant un système électrique chauffant dans la cellule Gammacell. Dans ce cas, les échantillons ont été placés dans de l'eau maintenue à la température souhaitée (59°C +/- 2°C) (les échantillons ont été placés dans un étui de polyéthylène scellé pour éviter tout contact avec l'eau). Par ailleurs, le système a été recouvert d'un film plastique afin d'éviter la condensation de l'eau au sein de la chambre d'irradiation de la gammacell.

5.3 Résultats

Les cinétiques de polymérisation réalisées à température ambiante et à 60 °C sont présentées sur le Graphe 101 ci dessous.



*Graph 101 : Cinétique de polymérisation de la résine EpAc sous rayonnement Gamma.
Influence de la température de polymérisation*

Nous pouvons nous baser sur trois critères pour analyser ces cinétiques de polymérisation. Tout d'abord, nous observons une période d'induction avant que la polymérisation ne démarre. A faible débit de dose, il est en effet nécessaire (dans ce milieu chimiquement clos) de consommer l'oxygène dissous avant que la propagation puisse se dérouler sans inhibition notable. Ensuite, nous notons que la vitesse de polymérisation en début de réaction augmente de manière très significative lorsque la température de réaction croît. Ces résultats confirment l'influence de la mobilité des espèces réactives sur l'étape initiale de la réaction. Lorsque la réaction se poursuit, en phase gélifiée puis vitreuse, l'influence de la température du milieu devient négligeable. Les données ne sont cependant pas en nombre suffisant pour permettre la mesure précise de l'énergie d'activation. Finalement, nous constatons que les taux de conversion de la résine EpAc pour des temps de traitement allant jusque 30 heures n'atteignent pas 45 %. Conformément à notre analyse, ces valeurs sont nettement plus faibles que celles obtenues par polymérisation sous faisceau d'électrons.

6 ETUDE DE LA TERMINAISON BIMOLECULAIRE, FAISCEAU D'ELECTRONS PULSE

Les concentrations stationnaires atteintes lors de l'irradiation par un faisceau pulsé à différentes fréquences ont été calculées pour diverses valeurs de $G(R^\bullet)$ et de k_{tb} dans le cadre d'une terminaison bimoléculaire.

6.1 Unipolis, fréquence de 50 Hz

$[R^\bullet]$	10^{-10}	10^{-09}	10^{-08}	10^{-07}	10^{-06}	10^{-05}	10^{-04}	10^{-03}	10^{-02}
kt									
10^{+04}								1,6E-03	4,7E-03
10^{+05}						5,1E-05	1,6E-04	4,7E-04	1,3E-03
10^{+06}					5,1E-06	1,6E-05	4,7E-05	1,3E-04	5,9E-04
10^{+07}				5,1E-07	1,6E-06	4,7E-06	1,3E-05	5,9E-05	5,1E-04
10^{+08}			5,1E-08	1,6E-07	4,7E-07	1,3E-06	5,9E-06	5,1E-05	5,0E-04
10^{+09}		5,1E-09	1,6E-08	4,7E-08	1,3E-07	5,9E-07	5,1E-06	5,0E-05	5,0E-04
10^{+10}	5,1E-10	1,6E-09	4,7E-09	1,3E-08	5,9E-08	5,1E-07	5,0E-06	5,0E-05	5,0E-04

Tableau 49 : Valeurs des concentrations stationnaires en radicaux libres à 50 Hz.

Valeurs de la concentration estimée à la treizième impulsion lorsqu'elle est stationnaire.

6.2 Unipolis, fréquence de 500 Hz

$[R^\bullet]$	10^{-10}	10^{-09}	10^{-08}	10^{-07}	10^{-06}	10^{-05}	10^{-04}	10^{-03}	10^{-02}
kt									
10^{+04}									
10^{+05}								1,6E-03	4,7E-03
10^{+06}						5,1E-05	1,6E-04	4,7E-04	1,3E-03
10^{+07}					5,1E-06	1,6E-05	4,7E-05	1,3E-04	5,9E-04
10^{+08}				5,1E-07	1,6E-06	4,7E-06	1,3E-05	5,9E-05	5,1E-04
10^{+09}					4,7E-07	1,3E-06	5,9E-06	5,1E-05	
10^{+10}					1,3E-07	5,9E-07	5,1E-06		

Tableau 50 : Valeurs des concentrations stationnaires en radicaux libres à 500 Hz.

Valeurs de la concentration estimée à la treizième impulsion lorsqu'elle est stationnaire.

6.3 Rapport des concentrations stationnaires en radicaux pour des fréquences de 500 et 50 Hz.

$[R^\bullet]$	10^{-10}	10^{-09}	10^{-08}	10^{-07}	10^{-06}	10^{-05}	10^{-04}	10^{-03}	10^{-02}
kt									
10^{+04}									
10^{+05}								3,41	3,72
10^{+06}						3,18	3,41	3,72	2,14
10^{+07}					3,18	3,41	3,72	2,14	1,16
10^{+08}				3,18	3,41	3,72	2,14	1,16	1,02
10^{+09}					3,72	2,14	1,16	1,02	
10^{+10}					2,14	1,16	1,02		

Tableau 51 : Valeurs des rapports concentrations stationnaires en radicaux libres à 500 et 50 Hz.

6.4 Commentaire

Dans la plupart des cas, la stabilisation de la concentration en radicaux atteint très rapidement une valeur stationnaire. Dans le cas d’une terminaison bimoléculaire, les concentrations stationnaires en radicaux libres sont dans un rapport 1 à 3,7 environ pour un rapport de 10 en fréquence.

7 TERMINOLOGIE, NOTATIONS ET UNITES

Résine	Ce terme est employé dans ce document pour désigner le mélange précurseur, mais aussi parfois par extension le matériau polymérisé ou en cours de polymérisation.	
E (J)	Energie	$1 \text{ J} = 6,25 \cdot 10^{18} \text{ eV}$
λ (m)	Longueur d'onde	
F (Hz)	Fréquence	
D (Gy)	Dose	$1 \text{ kGy} = 0,1 \text{ Mrad} = 1 \text{ J/g} = 6.25 \cdot 10^{18} \text{ eV/g}$
$\dot{D}$ (kGy/s)	Débit de dose	
G(X)	Rendement radiochimique de réticulation	
G(S)	Rendement radiochimique de scission	
$G(\dot{R})$	Rendement radiochimique de création de radicaux libres	
ρ (kg.m ⁻³)	Masse volumique	
Cp (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	Capacité calorifique	
ΔH (J.g ⁻¹)	Enthalpie spécifique	
λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Conductivité thermique	
α (m.s ⁻²)	Diffusivité thermique	
h (W.m ⁻² .°C ⁻¹)	Coefficient de convection	
D (cm ² .s ⁻¹)	Coefficient de diffusion	
S (cm ³ .cm ⁻³ .Pa ⁻¹)	Solubilité	
k_p (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Constante de vitesse de la propagation de la polymérisation	
k_{tb} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Constante de vitesse de la terminaison bimoléculaire	
k_{tm} (s ⁻¹)	Constante de vitesse de la terminaison monomoléculaire	
Constante de Planck :	$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$	
Célérité de la lumière :	$c = 2.99 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$	
Nombre d'Avogadro :	$N_a = 6,023 \cdot 10^{23}$	

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES.

- 1 D. Beziers, « Accélérateurs d'électrons et leurs applications industrielles pour composites », Journée Radtech, Lyon, 9 Novembre 1993.
- 2 C. B. Saunders and A. Singh, « Electron Processing of Fibre Reinforced Advanced Composites ». *Radiat. Phys. Chem*, **48**, 2, pp 153-170, (1996).
- 3 C. B. Saunders, « The Advantages of Electron-Beam Curing of Fibre Reinforced Composites », Note de l'Atomic Energy of Canada Limited, Radiation Applications Research Branch, Whiteshell Nuclear Research Branch, Pinawa, Manitoba ROE1LO, N° RC-264, (1989).
- 4 C. B. Saunders, V. J. Lopata, W. Kremers, T. E. McDougall, M. Chung and J. W. Barnard, « Electron and X-Ray Curing of Thick Composites Structures ». 39th International SAMPE Symposium, April 11-14, pp 486-497, (1994).
- 5 C. B. Saunders, V. J. Lopata, W. Kremers, T. E. McDougall, M. Tateishi and A. Singh, « Electron Curing of Fiber Reinforced Composites ; Recent Developments 38th International SAMPE Symposium, May 10-13, pp 1681-1691, (1993).
- 6 J. P. Fouassier and J.F. Rabek, Radiation curing in Polymer Science and Technology, I à IV, Elsevier Appl. Science, (1993).
- 7 Y. Tabata, *Radiat Phys Chem*, **18**, pp 43-58, (1981).
- 8 C. B. Saunders, « Radiation Processing in the Plastics Industry : Current Commercial Applications », Note AECL N° 9569, (1988).
- 9 A. Chapiro, « Radiation Chemistry of Polymeric Systems », Wiley-Interscience, New-York, (1962).
- 10 J. Guillet, Polym. Photophys. and Photochem. Univ. Press Cambridge UK., **14**, pp 347-370. (1985)
- 11 A. Charlesby, Atomic Radiation of Polymers, Pergamon Press Ltd, Oxford UK, (1960).
- 12 J. Pacansky, R. J. Waltman, « A Primer On The Determination Of G Values For Reactions Induced By High Energy Radiation », *J. Radiat. Cur.*, **10**, pp 12-26, (1988).
- 13 V. S. Ivanov, « New Concepts in Polymer Science, Radiation Chemistry of Polymers », Series Editor : C. R. H. I. de Jonge, (1992).
- 14 M. Burton, *Discussions Faraday Soc.*, **12**, p 317, (1952).
- 15 J. Pacansky, R. J. Waltman, *J. Rad. Cur.*, **10**, pp 14-26, (1988).
- 16 A. Chapiro, Polymer Handbook, Second Edition, J. Bandrup, E. H. Immergut Editors, A. Wiley Interscience Publication, II-481.
- 17 W. H. T. Davison, « Process Characteristics of Electron Beam Curing », *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, **52**, pp 946-970, (1969).
- 18 W. L. Mac Laughlin, « Dosimetry : New Approaches ». *Radiat. Phys. Chem*, **41**, 1-2, pp 45-56, (1993).
- 19 M. L. Walker, J. C. Humphreys and W.L MacLaughlin. « The Nist Graphite Calorimeter ». *Radtech '94 Orlando*, pp 686-692, (1994).
- 20 W. L. MacLaughlin, *Radiat Phys and Chem*, **35**, 4-6, pp 693-698, (1990).

-
- 21 U. Gohs, « Application of an Alanine Dosimetry System for Industrial Irradiation and Radiation Protection ». *Appl. Radiat. Isot.*, **47**, 11-12, pp 1169-1170, (1996).
 - 22 R. M. Uribe, M. Barcelo, W. L. Laughlin, A. E. Buenfil and J. Rios, « Initial Color Development in Radiochromic Dye Films after a Short Intense Pulse of Accelerated Electrons », *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 4-6, pp 724-727, (1990).
 - 23 W. L. McLaughlin, J.C. Humphreys, H. Levine, A. Miller, B. B. Radak and N. Rativanich, « The Gamma-Ray Response of Radiochromic dye Films at Different Absorbed Dose Rates », *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 5-6, pp 987-999, (1981).
 - 24 W. L. McLaughlin, W-Z. Ba and W. J. Chappas, « Cellulose Diacetate Film Dosimeters », *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 4-6, pp 481-490, (1988).
 - 25 Manuel technique, « CTA Film Dose Reader », FDR-01-Nissin High Voltage Co., LDT.
 - 26 T. Hayashi, S. Todoriki and M. Furuta, « Dose Rate Dependence of Cellulose Triacetate Dosimeter and Radiochromic Film Dosimeter », *Radiat. Phys. Chem.*, **43**, 6, pp 613-616, (1994).
 - 27 Manuel technique « Radiochromics for Radiation Processing », FWT-92 Reader Manual, Farwest Technology, INC.
 - 28 P. Gehringer, H. Eschweiler and E. Proksch, « Dose Rate and Humidity Effects on the Gamma Radiation Response of Nylon-Based Radiochromic Film Dosimeters », *Int. J. Appl. Radiat. Is.*, **31**, pp 595-605, (1980).
 - 29 W. L. Mc Laughlin, J. M. Puhl and A. Miller, « Temperature and Relative Humidity Response to Gamma and Electron Radiation », *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 4-6, pp 1227-1233, (1995).
 - 30 W. L. Mc Laughlin, « Standardisation of High Dose Measurement of Electron and Gamma Ray Absorbed Doses and Doses Rates », IAEA-SM, 272/44, pp 357-371.
 - 31 B. Boutevin, E. Chataignier, D. Beziers and G. Désarmot. « Improvement of Fibre/Matrix Bonding in Carbon-Fibre/Acrylic Composites by Electron-Irradiation : Concept of Difunctional Chemical Coupling Agent », *Comp. Sc. Tech.*, **52**, pp 299-307 (1994).
 - 32 D. L. Goodman and C. A. Byrne, « Advanced Electron Beam Curing Systems and Recent Composite Armored Vehicle Results », 42nd International SAMPE Symposium, Anaheim, May 5-9, pp 1-12, (1997).
 - 33 D. Hocquellet, « La polymérisation sous ionisation : matériaux composites pour les transports », Polymérisation sous rayonnement : Application aux matériaux composites, Journées Européenne des Composites, 24 avril 1998.
 - 34 B. Sillion, « Matrices thermostables dans les composites », Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires, Ed. GFP, **7**, pp 143-170, (1989).
 - 35 R. Kellman and C. S. Marvel, « Oligomeric Polyaromatic Ether-Ketone-Sulfones with Acetylenic End Groups – IX », *J. Polym. Sci. : Part A*, **14**, pp 2033-2042, (1976).
 - 36 M. Bauer and J. Bauer, « Networks from Cyanic Acid Esters and Glycidil Ethers », *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **30**, pp 1-11, (1989).

- 37 B. A. Rozenberg, « Kinetics, Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers with Amines », *Adv. Polym. Sci.*, **75**, pp 113-161, (1986).
- 38 L. C. Chan, H. N. Naé and J. K. Gillham, « Time-Temperature-Transformation Diagrams of High Tg Epoxy Systems : Competition Between Cure and Thermal Degradation », *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, pp 3307-3327, (1984).
- 39 C. A. May, « Lower Costs Composite Fabrication by Using 3T analysis », *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **75**, Orlando, pp 205-206, (1996).
- 40 E. F. Oleinik, « Epoxy-Aromatic Amine Networks in the Glassy State Structure and Properties », *Adv. Polym. Sci.*, **80**, pp 49-99, (1986).
- 41 K. Horie, H. Hiura, M. Sawada I. Mita and H. Kambe, « Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. III Curing Reaction of Epoxides with Amines », *J. Polym. Sci. Part A-1*, **8**, pp 1357-1372, (1970).
- 42 M. Lu, S. Kim. « Kinetics and Thermal Characterization of Epoxy-Amine Systems », *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, pp 2401-2408, (1999).
- 43 S. C. Misra, J. A. Manson et L. H. Sperling. « Effect of Cross-Link Density Distribution on the Engineering Behavior of Epoxies », Epoxy resin Chemistries. ACS Symposium series 114, pp 137-156, (1979).
- 44 S. C. Misra, J. A. Manson et L. H. Sperling. « Network Morphology and the Mechanical Behavior of Epoxies », Epoxy resin Chemistries. ACS Symposium series 114, pp 157-182, (1979).
- 45 A-C. Grillet, J. Galy, J-F. Gérard and J-P.Pascault, « Mechanical and Viscoelastic Properties of Epoxy Networks Cured With Aromatic Diamines », *Polymer*, **32**, 10, pp1885-1891, (1991).
- 46 E. Espuche, J. Galy, J-F. Gérard, J-P. Pascault and H. Sautereau, « Influence of Crosslink Density ans Chain Flexibility on Mechanical Properties of Model Epoxy Networks », *Macromol. Symp.*, **93**, pp 107-115, (1995).
- 47 Colombini, G. Merle, J. J. Martinez-Vega, E. Girard-Reydet, J-P. Pascault, J-F. Gerard, « Effects of Thermal Treatments on th Viscoelastic Behavior of the Interphase Relaxation in a Compatibilized Thermoset / Thermoplastic Blend », *Polymer*, **40**, pp 935-943, (1999).
- 48 C. B. Saunders and A. Singh, « The Advantages of Electron-Beam Curing of Fibre-Reinforced Composites », *Reinforced. Plastic Composites*, pp 341-349, (1990).
- 49 K. S. Kim and H. T. Hahn. « Residual Stress Development during Processing of Graphite / Epoxy Composites », *Comp. Sc. Tech.*, **36**, pp 121-132, (1989).
- 50 V. Dazens, « Polymérisation par ionisation : Matrices hautes performances pour matériaux composites en avionique », *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux-1, 160 p, (1995).
- 51 R. Menhert and W. Knolle. « Radical Formation in Electron Irradiated Acrylates », Radtech Europe'95, Academic Day, Maastricht, pp 135-141, (1995).
- 52 A. Priola, F. Renzi, « Ultraviolet Curable Epoxy Acrylic Resins, Network Flexibilization in the Presence of Reactive Diluents », *J. Mat. Sci.*, **20**, pp 2889-2902, (1985).

-
- 53 G. Giuliani, A. Priola, « Dynamic Thermomechanometry of Networks from Acrylate Epoxy Resins », *Polymer*, **23**, 5, pp 761-765, (1982).
 - 54 C. B. Saunders, V. J. Lopata, W. Kremers and S. Seier, « Electron-Beam Curing of Filament Wound Carbon Fiber Composites », *36th International SAMPE Symposium*, April 15-18, (1991).
 - 55 C. B. Saunders, V. J. Lopata, W. Kremers, M. Tateishi and A. Singh, « Recent Developments in the Electron-Beam Curing of Fiber-Reinforced Composites », *37th International SAMPE Symposium*, March 9-12, pp 944-954, (1992).
 - 56 C. B. Saunders, A. Singh, V. J. Lopata, S. Seier, G. D. Boyer, W. Kremers and V. A. Mason. « Electron-Beam Curing of Aramid-Fiber-Reinforced Composites », Radiation Effects on Polymers, *ACS Symposium Series 475*, pp 251-261.
 - 57 C. B. Saunders, A. Singh, V. J. Lopata, G. D. Boyer, W. Kremers and V. A. Mason, « Electron-Beam Curing of Aramid Fiber Reinforced Composites », *Polymer Preprints*, **38**, 2, pp 325-326, (1990).
 - 58 A. Singh and C. B. Saunders, « Radiation Processing of Carbon Fiber Acrylated Epoxy Composites », *Prog. Polym. Process.*, **9**, 3, pp 187-203, (1992).
 - 59 V. J. Lopata, M. Chung, T. E. Mc Dougall and V. A. Weinberg. « Electron-Curable Adhesives for High Performance Structures », *39th International SAMPE Symposium*, April 11-14, pp 514-520, (1994).
 - 60 U.V. and E. B. curing formulation for printing inks coatings and paints. Edited by Dr R. Holman, Published by Selective Industrial Training Associates Limited, London, U. K., (1984).
 - 61 K. S. Anseth, C. N. Bowman and N. A. Peppas, « Dynamic Mechanical Studies of the Glass Transition Temperature of Photopolymerized Multifunctional Acrylates », *Polym. Bull.*, pp 229-233, (1993).
 - 62 C. B. Saunders, A. Singh, V. J. Lopata, W. Kremers and M. Tateishi, « Characterization of Matrix Polymers for Electron Beam Cured Fiber Reinforced Composites », Irradiation of Polymeric Materials, *ACS Symposium Series 527*, **19**, pp 304-315.
 - 63 A. Corroy, « Cationic Curing Technology : Actual Uses and Future Developments », Radtech Europe'95, Academic Day, Lyon, 17 et 18 juin, pp 85-95, (1997).
 - 64 J. V. Crivello and R. Malik, « Electron-Beam polymerization of epoxy monomers and oligomers for composite application », *Polym. Preprints*, **35**, 2, (1994).
 - 65 V. J. Lopata and M. Chung. « Electron Curing of Epoxy Resins : Initiator and Concentration Effects on Curing Dose and Rheological Properties », *28th International SAMPE Technical Conference*, November 4-7, pp 901-910, (1996).
 - 66 C. J. Janke, G. F. Dorsey, S. J. Havens and V. J. Lopata, « Electron Beam Curing of Epoxy Resins by Cationic Polymerization », *42th International SAMPE Symposium*, March 24-28, pp 196-206, (1996).
 - 67 F. Guasti and E. Rosi. « Low Energy Electron Beam Curing for Thick Composite Production », *Composites - Part A*, **28A**, 11, pp 965-969, (1997)

-
- 68 C. Decker, « La photopolymérisation, principes fondamentaux et applications », Polymérisation sous rayonnement : Application aux matériaux composites, Journées Européenne des Composites, 24 avril 1998.
- 69 C. Decker, « Kinetic Analysis and Performance of UV-Curable Coatings », Radiation Curing : Science and Technology, Edited by S. P. Pappas, Plenum Press, New-York, 4, pp 135-179, (1992).
- 70 J. Seto, T. Nagai, T. Noguchi, S. Arakawa, A. Shibata, C. Ishimoto and M. Miyashita, « Electron Beam Curing of Acrylic Oligomers », *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 4-6, pp 567-579, (1985).
- 71 A. Singh, C. B. Saunders, V. J. Lopata, W. Kremers, T. E. McDougall, M. Tateishi and M. Chung, « Electron Processing of Carbon Fiber Reinforced Advanced Composites : A Status Report », Irradiation of Polymers, Fundamentals and Technological Applications, *ACS Symposium Series 620*, pp 197-205.
- 72 A. Singh, C. B. Saunders, V. J. Lopata, W. Kremers, T. E. McDougall, M. Tateishi and M. Chung, « Electron Processing of Carbon Reinforced Advanced Composites : A Status Report », *Polymer Preprints*, **35**, 2, pp 892-893, (1994).
- 73 D. Thompson, J. H. Song and G. L. Wilkes, « Electron Beam Effects on Polymers : Structure-Property Behavior of Radiation-Cured bis-GMA », *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, pp 1037-1080, (1987) ;
- 74 C. Decker, « Real-Time Monitoring of Polymerization Quantum Yields », *Macromolecules*, **23**, 10, pp 5217-5220, (1990).
- 75 C. Decker, « Kinetic Study of Light-Induced Polymerization by Real-Time UV and IR Spectroscopy », *J. Polym. Sci. : Part A*, **30**, pp 913-928, (1992).
- 76 C. Decker and K. Moussa, « A New Method for Monitoring Ultra-Fast Photopolymerizations by Real-Time Infra-Red (RTIR) Spectroscopy », *Makromol. Chem.*, **189**, pp 2381-2394, (1988).
- 77 C. Decker and K. Moussa, « Photopolymerisation de monomères multifonctionnels- III. Analyse cinétique par spectroscopie infrarouge résolue dans le temps (RTIR) », *Eur. Polym. J.*, **26**, 4, pp 393-401, (1990).
- 78 C. Patacz, X. Coqueret, « FTIR Monitoring of the EB initiated polymerization of acrylate based composition », Radtech Europe'95, Academic Day, Maastricht, 27 Septembre 95, pp 170-175, (1995)
- 79 J. F. Rabek, « Experimental and Analytical Methods for the Investigation of Radiation Curing », Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Volume II : Fundamentals and Methods, Edited by J. P. Fouassier and J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, pp 329-444.
- 80 G. R. Tryson and A. R. Shultz, « A Calorimetric Study of Acrylate Photopolymerization », *J. Polym. Sci. : Part B*, **17**, pp 2059-2075, (1979).
- 81 E. Fischer and W. Kunze, « Photocalorimetry – A Tool to Optimize Photocuring Systems », Radtech Europe'89, pp 669-675, (1989).
- 82 F. Heatley, Y. Pratsitsilp, N. McHugh, D. C. Watts and H. Devlin, « Determination of Extent of reaction in Dimethacrylate-based dental composites using solid-state ^{13}C

-
- m.a.s. n.m.r. spectroscopy and comparison with FTIR spectroscopy », *Polymer*, **36**, 9, pp 1859-1867, (1995).
- 83 J. F. Kinstle, Electron - Beam Curing of Polymeric Materials, Edited by Charles E. Hoyle and James F. Kinstle, *ASC Symposium Series 417*, 2, pp 17-23.
- 84 C. Decker and T. Bendaikha. « Photopolymérisation de Macromères Multifonctionnels », *Eur. Polym. J.*, **20**, 8, pp 753-758, (1984).
- 85 C. Decker and T. Bendaikha, « Photopolymérisation de macromères multifonctionnels – I Etude cinétique », *Eur. Polym. J.*, **20**, 8, pp 753-758, (1984).
- 86 G. M. Burnett and G. L. Duncan. « High Conversion Polymerisation of Vinyl Systems. III Methyl Acrylate », *Makromol. Chem.*, **104**, pp 177-181 (1967).
- 87 D. Mangaraj and S. K. Patra. « Autoacceleration in Polymerisation of Acrylic Esters », *Makomol. Chem*, **104**, 2416, pp 125-134 (1967).
- 88 K. F. Driscoll, « Free Radical Polymerization Kinetics », *Pure Appl. Chem.*, **53**, pp 617-626 (1981).
- 89 J. Dionisio, H. K. Mahabadi and K. F. O'Driscoll. « High Conversion Polymerization. IV A Definition of the Onset of the Gel Effect », *J. Polym. Sci. Part C*, **17**, pp 1891-1900, (1979).
- 90 C. N. Bowman and N. A. Peppas, « Coupling of Kinetics and Volume Relaxation during Polymerizations of Multiacrylates and Multimethacrylates », *Macromolecules*, **24**, pp 1914-1920, (1991).
- 91 C. N. Bowman, « Kinetic, Structural and Relaxational Aspects During Photopolymerizations of Multifunctional Monomers », *Polym. Prep.* **34**, 2, pp 785, (1993).
- 92 J. G. Kloosterboer, G. M. M. van de Hei, R. G. Gossink and G. C. M. Dortant, « The effects of volume relaxation and thermal mobilization of trapped radicals on the final conversion of photopolymerized diacrylates », *Polym. Comm.*, **25**, pp 322-325, (1984)
- 93 K. S. Anseth, L. M. Kline, T. A. Walker, K. J. Anderson and C. N. Bowman, « Reaction Kinetics and Volume Relaxation during Polymerizations of Multiethylene Glycol Dimethacrylates », *Macromolecules*, **28**, pp 2491-2499, (1995).
- 94 J. G. Kloosterboer and G. F. C. M. Lijten, « Deuterium Isotope and Oxygen Effects on the Rate of Photopolymerization of a Diacrylate », *Polym. Comm.*, **28**, 1, pp 2-5, (1987).
- 95 N. G. N. Salleh, « The Effects of Oxygen Concentration on Electron Beam curable Coating Formulations », *Radtech Asia'93*, pp 203-208, (1993).
- 96 D. Li, S. Zhu and A. E. Hamielec, « E.s.r. Study on Permeation of Oxygen in Crosslinked Polymers », *Polymer*, **34**, 7, pp 1383-1387, (1993).
- 97 R. S. Davidson, « The Role of Amines in U. V. Curing », *Radiation curing in Polymer Science and Technology, Polymerization Mechanisms*, J. P. Fouassier and J.F. Rabek, Elsevier Appl. Science, pp 153-177, (1993).
- 98 K. S. Anseth, C. M. Wang and C. N. Bowman, « Reaction Behavior and Kinetic Constants for Photopolymerizations of multi(meth)acrylate monomers », *Polymer*, **35**, 15, pp 3243-3250, (1994).

- 99 C. Barenstedt, L. Carlsson, J. Hultgren and S. Jönsson, « Degree of Cure Measured by Means of Extraction Techniques and FTIR Spectroscopy as a Function of Dose and Light Intensity », Radtech Europe'95, pp116-122, (1995).
- 100 J. P. Pascault, « Chimie et mise en œuvre des mélanges réactifs », Initiation à la Chimie et à la physicochimie macromoléculaire. Ed. GFP, 7, pp9-42.
- 101 J. G. Kloosterboer and G. F. C. M. Lijten, « Photopolymers Exhibiting a Large Difference between Glass Transition and Curing Temperatures », *Polymer*, **31**, 1, pp 95-101, (1990).
- 102 K. Dusek, H. Galina and J. Mikes, « Features of Network Formation in the Chain Crosslinking (Co)Polymerization, *Polym. Bull.*, **3**, pp 19-25, (1980)
- 103 K. Dusek, « Network Formation by Chain Cross-Linking (Co)Polymerisation », *Developments in Polymerisation-3*, Appl. Science, London, **4**, pp 143-206, (1982).
- 104 K. Dusek and J. Somvarsky, « Build-Up of Polymer Networks by Initiated Polyreactions 1 », *Polym. Bull.*, **13**, pp 313-319, (1985).
- 105 K. Dusek and J. Somvarsky, « Build-Up of Polymer Networks by Initiated Polyreactions 2 », *Polym. Bull.*, **13**, pp 321-328, (1985).
- 106 K. S. Anseth, K. J. Anderson and C. N. Bowman, « Radical Concentrations, Environments, and Reactivities during Crosslinking Polymerizations », *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, pp 833-848, (1996).
- 107 J. S. Young, A. R. Kannurpatti and C. N. Bowman, « Effect of Comonomer Concentration and Functionality on Photopolymerization Rates, Mechanical Properties and Heterogeneity of Polymer », *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, pp 1043-1049, (1998).
- 108 W. Funke, « Formation of Polymer Networks with Non uniform Distribution of Crosslinks », *Plastics and Rubber Processing and Application and Applications*, **3**, 3, pp 243-247, (1983).
- 109 K. S. Anseth and C. N. Bowman, « Kinetic Gelation Predictions of Species Aggregation in Tetrafunctional Monomer Polymerizations », *J. Polym. Sci. Part B.*, **33**, pp 1769-1780, (1995).
- 110 C. N. Bowman and K. S. Anseth, « Microstructural Evolution in Polymerizations of Tetrafunctional Monomers », *Macromol. Symp.*, **93**, pp 269-276, (1995).
- 111 C. N. Bowman and N. A. Peppas, « A kinetic Gelation Method for the Simulation of Free-Radical Polymerizations », *Chem. Eng. Sc.*, **47**, 6, pp 1411-1419, (1992).
- 112 K. S. Anseth and C. N. Bowman, « Kinetic Gelation Model Predictions of Crosslinked Polymer Network Microstructure », *Chem. Eng. Sc.*, **49**, 14, pp 2207-2217, (1994).
- 113 J. G. Kloosterboer, G. M. M. van de Hei and H. M. J. Boots, « Inhomogeneity during the photopolymerization of diacrylates : d.s.c. experiments and percolation theory », *Polym. Comm*, **25**, 10, pp 354-357, (1984).
- 114 J. P. Pascault, « Contrôle des échelles d'hétérogénéités dans les réseaux polymères », 28^{ème} congrès GFP, Polymères et Futur, 17-19 Novembre 1998.

-
- 115 A. R. Kannuparti and C. N. Bowman, « Structural Heterogeneity of Crosslinked Polymers Formed By Photopolymerizations of Multifunctional Monomers », *Polym. Mat. Sci. Eng.* 75, Orlando, pp 200-201, (1996).
- 116 A. R. Kannuparti, J. W. Anseth and C. N. Bowman, « A Study of the Evolution of Mechanical Properties and Structural Heterogeneity of Polymer Networks formed by Photopolymerizations of Multifunctional (meth)acrylates », *Polymer*, 39, 12, pp 2507-2513, (1998).
- 117 K. S. Anseth, « Kinetics and Mechanisms of Multifunctional Monomer Photopolymerizations », *Polym. Mat. Sci. Eng.* 75, Orlando, pp 202-203, (1996).
- 118 K. S. Anseth, M. D. Rothenberg and C. N. Bowman, « A Photochromic Technique To Study Polymer Network Volume Distributions and Microstructure during Photopolymerizations », *Macromol.*, 27, pp 2890-2892, (1994).
- 119 J. G. Kloosterboer, G. F. C. M. Lijten, H. M. J. Boots, « Network Formation by Chain Crosslinking Photopolymerization and Some Applications in Electronics », *Makromol. Chem, Macromol. Symp.*, 24, pp 223-230, (1989).
- 120 S. Zhu, Y. Tian and A. E. Hamielec, « Radical Trapping and Termination in Free-Radical Polymerization of MMA », *Macromolecules*, 23, pp 1144-1150, (1990).
- 121 M. E. Best and P. H. Kasai, « Electron Spin Resonance Study of Radicals in Photopolymerized Di(meth)acrylate Network, *Macromolecules*, 22, pp 2622-2627, (1989).
- 122 J. G. Kloosterboer, G. F. C. M. Lijten and F.J. A. M. Greidanus, « Structure and Stability of Polyacrylate Radicals Trapped in a Network », *Polym. Comm.*, 27, 9, pp 268-271, (1986).
- 123 G. Lopitiaux, *Thèse de Doctorat en cours*, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- 124 C. Decker and K. Moussa., « Photopolymerization of Multifunctional Monomers in Condensed Phase », *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, pp 1603-1618, (1987).
- 125 J. Verdu, « Polymérisation sous rayonnement : principes généraux », Polymérisation sous rayonnement : Application aux matériaux composites, Journées Européenne des Composites, 24 avril 1998.
- 126 C. B. Saunders, A. A. Carmichael, V. J. Lopata and A. Singh, « Physical and Mechanical Characterization of Radiation-Curable Carbon Fiber Composites », *CNS 9th Annual Conference*, pp 480-487, (1988).
- 127 K. S. Anseth, C. N. Bowman, N. A. Peppas, « Polymerization Kinetics and Volume Relaxation Behavior of Photopolymerized Multifunctional Monomers Producing Highly Crosslinked Networks », *J. Polym. Sci., Part A.*, 32, pp 139-147, (1994)
- 128 H. C. Kim and G. L. Wilkes, « Time-Temperature-Energy (TTE) Diagram of Electron Beam Radiation Curing Systems - Some Conceptual Features », *Polymer Preprints*, 30,2, pp 250-251, (1989).
- 129 G. Gozzelino, A. Priola and M. Mantegna, « Analysis of Thermal Curves Obtained during Radiation Curing of Polymeric Films », *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, pp 927-931, (1992).

- 130 T. F. Degnan, « Temperature Gradients in Electron Beam Cured Coatings », *Radiat. Phys. Chem.*, **19**, 5, pp 393-401, (1982).
- 131 H. C. Kim and G. L. Wilkes, « Time – Temperature – Energy Diagram of Electron Beam Radiation Curing Systems – Some Conceptual Features », *Polym. Prep.*, **30**, 2, pp 250-251, (1989).
- 132 H. C. Kim and G. L. Wilkes, « Time – Temperature – Energy Diagram of Electron Beam Radiation Curing Systems – Conceptual Features », *Radiat. Cur.*, **2-5**, pp 8-13, (1989).
- 133 J. P. Holman, « Heat Transfer », Mc. Graw-Hill International Editions, Mechanical Engineering Series, 6^e Edition, (1986).
- 134 Z. P. Zagorski, « Thermal Effects in Radiation Processing », *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 1-3, pp 291-303, (1985).
- 135 L. Lecamp, « Polymérisation radicalaire de films de diméthacrylate : étude cinétique et transposition à un système épais », *Thèse de Doctorat*, Université de Rouen, 192 p, (1997).
- 136 P. Lebaudy, L. Lecamp, B. Youssef et C. Bunel, « Modélisation de l'élévation de température dans un matériau en cours de photoréticulation », *J. Thermal Anal.*, **51**, p 889.
- 137 L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel and P. Lebaudy, « Photoinitiated Polymerization of a diméthacrylate oligomer : 2 – Kinetics Studies », *Polymer*, **40**, pp 1403-1409, (1999).
- 138 C. Decker, B. Elzaouk and D. Decker, « Evaluation of Rate Constants in Photoinitiated Crosslinking Polymerisation », Radtech Europe'95, Academic day, Maastricht, pp 115-127, (1995).
- 139 M. Zue-Teh and D. Liang-Chang, « Studies on Radiation Curing of Acrylate Coating – I- The Effect of Oligomer Structures and Molecular Weight on Radiation Curing Rate », *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 6, pp 1001-1006, (1983).
- 140 S. S. Labana, « Kinetics of High-Intensity Electron-Beam Polymerization of a Divinyl Urethane », *J. Polym. Sci. : Part. A-1*, **6**, pp 3283-3293, (1968).
- 141 J. L. Koenig, « Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Polymers », *Adv. Polym. Sci.*, **54**, pp 87-154, (1984).
- 142 T. Bendaïka. « Photopolymérisation réticulante de macromères multifonctionnels. Comportement photochimique de réseaux polyacrylates tridimensionnels ». *Thèse de doctorat*. Université de Haute Alsace. (1986).
- 143 A. M. Millon and J. M. Julian, « FTIR Techniques for the Analysis of Coating Problems : Solid Sampling Accessories ». ASTM Spec. Pub., pp173-195, (1992).
- 144 P. Kubelka, « New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I », *Journal of the Optical Society of America*, **38**, 5, pp 448-455, (1948).
- 145 K. Moradi, « Spectrométrie de réflexion diffuse en infrarouge moyen : apports à l'analyse des poudres et des interfaces. », *Thèse de doctorat*, USTL, (1992).
- 146 R. A. Spragg. *J. Appl. Spectroscopy*, **38**, 4 (1984).

-
- 147 C. Patacz, «Etude cinétique de la polymérisation de monomères acryliques sous faisceau d'électrons : approche analytique et réactivités comparées », *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, 218p, (1996).
- 148 B. Defoort, X. Coqueret, « Approche de la modélisation de la polymérisation sous ionisation ». *Compte rendu d'activité*, **5**, (1996).
- 149 J. E. Mark, A. Eisenberg, W. W. Graessley, L. Mandelkern, E. T. Samulski, J. L. Koenig and G. D. Wignall, *Physical Properties of Polymer*, Second Edition, ACS Professional Reference Book, **2**, pp 62-95.
- 150 F. Bueche, *Physical Properties of Polymers*, Interscience Publishers, (1962).
- 151 J. P. Bell, « Structure of a Typical Amine-Cured Epoxy Resin », *J. Polym. Sci. :Part A-2*, **6**, pp 417-436, (1970).
- 152 A. Toblosky, *J. Polym. Sci. : Part C*, **9**, p174, (1965).
- 153 *Polymer Handbook*, Second Edition, A.Wiley Interscience, II 451.
- 154 G. A. George, P. Cole-Clarke, N. ST. John and G. Friend, « Real-Time Monitoring of the Cure Reaction of a TGDDM/DDS Epoxy Resin Using Fiber Optic FT-IR », *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, pp 643-657, (1991).
- 155 C. B. Saunders, A. A. Carmichael, W. Kremers, V. J. Lopata and A. Singh, « Radiation-Curable Prepreg Composites », *Polymer Composites*, **12**, **2**, pp91-95, (1991).
- 156 J. P. Fouassier and J.F. Rabek, *Radiation curing in Polymer Science and Technology, Polymerization Mechanisms*, Elsevier Appl. Science, (1993).
- 157 J. Rayss, A. Gorgol, W. M. Podkoscielny, B. Tarasiuk, « Investigations of UV curing of Urethaneacrylate Compositions », *F. Ch. UMCS*, Report 1997, pp 213-214.
- 158 R. Korus and K. F. O'Driscoll, *Polymer Handbook*, Second Edition, A.Wiley Interscience, II 451.
- 159 C.E. Hoyle and M. A. Trapp, « Laser Initiated Polymerization of Multifunctional Acrylates : Repetition Rate Effects on Percent Conversion », *Radiation Curing of Polymeric Materials*, Edited by C. E. Hoyle and J. F. Kinstle, ACS Symposium Series 417, pp 429- 439.
- 160 C. Decker and K. Moussa, « UV Radiation and Laser Induced Polymerization of Acrylic Monomers », », *Radiation Curing of Polymeric Materials*, Edited by C. E. Hoyle and J. F. Kinstle, ACS Symposium Series, 417, pp 429- 439.
- 161 C. Decker, K. Moussa, « Kinetic Investigation of Photopolymerizations Induced by Laser Beams », *Makromol. Comm.*, **191**, pp 963-979, (1990).
- 162 D. Yan, M. Zhang and J. Schweer, « Kinetic Model of Pulsed Laser-Initiated Polymerization in the Presence of Chain Transfer to Monomer », *Macromolecules*, **29**, pp 3793-3799, (1996).
- 163 C. E. Hoyle, C. H. Chang and M. A. Trapp, « Laser-Initiated Polymerization of Methyl Methacrylate : Effect of Pulse Laser Repetition Rate and Photoinitiator Concentration on Polymerization Efficiency », *Macromolecules*, **22**, pp 3607-3611, (1989).

- 164 R. A. Hutchinson, M. T. Aronson and J. R. Richards, « Analysis of Pulsed-Laser-Generated Molecular Weight Distributions for the Determination of Propagation Rate Coefficients », *Macromolecules*, **26**, pp 6410-6415, (1993).
- 165 R. A. Hutchinson, J. R. Richards and M. T. Aronson, « Determination of Propagation Rate Coefficients by Pulsed-Laser Polymerization for Systems with Rapid Chain Growth : Vinyl Acetate », *Macromolecules*, **27**, pp 4530-4537, (1994).
- 166 O. F. Olaj, A. Kornherr, G. Zifferer, « Chain-length Dependent Termination in Pulsed-laser Polymerization, 3- On the Prospects or Determining the Bimolecular Termination Constant k_t from Rate Data », *Macromol. Rapid. Commun.*, **19**, pp 89-96, (1998).
- 167 E. Andrzejewska, M. B. Bogacki, « Monomolecular and bimolecular termination in the polymerization of di(meth)acrylates », *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, pp 1649-1664, (1997).
- 168 K. S. Anseth, C. Decker and C. N. Bowman, « Real-Time Infrared Characterization of Reaction Diffusion during Multifunctional Monomer Polymerizations », *Macromolecules*, **28**, pp 4040-4043, (1995).
- 169 P. Bosch, J. Serrano, J. L. Mateo, J. Guzman, P. Calle, C. Sieiro, « Kinetic Investigations on the Polymerization of Di and Tetrafunctional Methacrylic Monomers in Polymeric Matrices. ESR and Calorimetric Studies. II. Postpolymerization Reactions », *J. Polym. Sci., Part A*, **36**, pp 2785-2791, (1998).
- 170 E. Selli and I. R. Bellobono, « Photopolymerization of Multifunctional Monomers ; Kinetics Aspects », *Reaction Curing in Polymer Science and Technology, III – Polymerization Mechanisms*, Edited by J. P. Fouassier and F. F. Rabek, Elsevier Applied Science, pp 1-35, (1993).
- 171 K-C Cheng, K. C. Lia and W-Y Chiu, « Kinetic Approach for Epoxy Resins Cured with Diaminodiphenyl Sulfone Under Non-isothermal Conditions », *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, pp 721-728, (1999).
- 172 H. Stutz, K. H. Illers and J. Mertes, « A generalized theory for the glass transition temperature of crosslinked and uncrosslinked polymers », *J. Polym. Sci., Part B*, **28**, pp 1483-1498. (1990).
- 173 A. T. DiBenedetto. « Prediction of the glass transition temperature of polymers : a model based on the principle of corresponding states », *J. Polym. Sci. Part B*, **25**, pp 1949-1969, (1987).
- 174 A. Hale, C. W. Macosko and H. E. Bair, « Glass transition temperature as a function of conversion in thermosetting polymers », *Macromolecules*, **24**, pp 2610-2621, (1991).
- 175 C. Feger and W. J. MacKnight, « Properties of Partially Cured Networks. 2. The Glass Transition », *Macromolecules*, **18**, pp 280-284, (1985).
- 176 L. Barral, J. Cano, A. J. Lopez, J. Lopez, P. Nogueira and C. Ramirez, « TTT Isothermal Cure Diagram of a Diglycidyl Ether of Bisphenol A / 1,3-Bisaminomethylcyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) Epoxy Resin System », *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, pp 1553-1559, (1996).
- 177 H. Stutz, J. Mertes and K. Neubecker, « Kinetics of Thermoset Cure and Polymerisation in the Glass Transition Region », *J. Polym. Sci. : Part A*, **31**, pp 1879-1886, (1993).

-
- 178 A. Shefer and M. Gottlieb, « Effects of cross-links on the glass transition temperature of end-linked elastomers », *Macromolecules*, **25**, pp 4036-4042, (1992).
- 179 J. P. Pascault and R. J. J. Williams, « Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers », *J. Polym. Sci., Part B*, **28**, pp 85-95, (1990).
- 180 J. B. Enns and J. K. Gillham, « Time -Temperature-Transformation (TTT) cure diagram : Modeling the cure behavior of thermosets », *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, pp 2567-2591, (1983).
- 181 P. R. Couchman, « Thermodynamics and the compositional variation of glass transition temperatures », *Macromolecules*, **20**, pp 1712-1717, (1987).
- 182 B. Nabeth, I. Corniglion and J. P. Pascault, « Influence of the composition on the glass transition temperature of polyurethane and polyurethane acrylate networks », *J. Polym. Sci., part B*, **34**, pp 401-417, (1996).
- 183 K. Dusek., « Network formation in curing of epoxy resins », *Advances in Polymer Science*, **78**, pp 3-58.
- 184 A. R. Kannurpatti, K. J. Anderson, J. W. Anseth and C. N. Bowman, « Use of « living » radical polymerizations to study the structural evolution and properties of highly crosslinked polymer networks », *J. Polym. Sci. Part B*, **35**, pp 2297-2307, (1997).
- 185 K. S. Anseth and C. N. Bowman, « Reaction diffusion enhanced termination in polymerizations of multifunctional monomers », *Polymer Reaction Engeneering*, **1(4)**, pp 499-520, (1992-93).
- 186 A. C. Grillet, J. Galy, J. F. Gérard and J. P. Pascault. « Mechanical and Viscoelastic Properties of Epoxy Networks Cured with Aromatic diamines », *Polymer*, **32**, 10, pp1885-1891, (1991).
- 187 T. G. Fox and S. Loshaek, *J. Polym. Sci.*, **15**, p 371, (1955).
- 188 V. Bellenger and J. Verdu, « Effect of Structure on Glass Transition Temperature of Amine Crosslinked Epoxies », *J. Polym. Sci. Part B*, **25**, pp 1219-1234, (1987).
- 189 V. Bellenger, W. Dhaoui, J. Verdu and J. Galy, Y. G. Won and J. P. Pascault. « Glass Transition Temperature Predictions for Non-stoichiometric Epoxide-amine Networks », *Polymer*, **30**, 11, pp 2013-2018, (1989).
- 190 W. D. Cook, *Europ. Polym. J.*, **14**, p 715, (1978).
- 191 A. Tcharkhtchi, A. S. Lucas, J. P. Trotignon, and J. Verdu, « Viscoelastic Properties of Epoxy Networks in the Glass Transition Region », *Polymer*, **39**, 5, pp 1233-1235, (1998).
- 192 A. Bergeret, A. Agbossou, N. Alberola, P. Cassagnau and T. Sarraf, « Micromechanical properties of Random Copolymers of Styrene with Methacrylic Acid. Experimental and Theoretical Approaches », *Eur. Polym. J.*, **28**, 10, pp 1201-1218, (1992).
- 193 J. L. Halary, A. K. Oultache, J. F. Louyot, B. Jasse, T. Sarraf and R. Muller, « Viscoelastic Properties of Styrene-co-Methyl Methacrylate Random Copolymers », *J. Polym. Sci. : Part B*, **29**, pp 933-943, (1991).

- 194 C. Jourdan, J. Y. Cavaillé and J. Perez, « Mechanical Relaxations in Polypropylene : A New Experimental and Theoretical Approach », *J. Polym. Sci. Part B*, **27**, pp 2361-2384, (1989).
- 195 J. Y. Cavaillé, C. Jourdan, J. Perez and L. Monnerie, « Time-Temperature Superposition and Dynamic Mechanical Behavior of Atactic Polystyrene », *J. Polym. Sci. Part B*, **25**, pp1235-1251, (1987).
- 196 N. D. Alberola, G. Merle and K. Benzarti, « Undirectional Fiber-reinforced Polymers : Analytical Morphology Approach and Mechanical Modelling based on the Percolation Concept », *Polymer*, **40**, pp 315-328, (1999).
- 197 N. Tefera, G. Weickert and K. R. Westerterp, « Modeling of Free Radical Polymerization up to High Conversion. II. Development of a Mathematical Model », *J. Appl. Polym. Sci.*, pp 1663-1680, (1997)
- 198 J. Lange, J. Rieumont, N. Davidenko and R. Sastre, « Photoinitiated bulk Polymerization of furfuryl Methacrylate. Experimental and Kinetic Modelling results Obtained at Different Temperatures », *Polymer*, **39**, 12, pp 2537-2542, (1998).
- 199 J. P. Fouassier and J.F. Rabek, Radiation curing in Polymer Science and Technology, II. Photoinitiating Systems, Elsevier Appl. Science, (1993).
- 200 E. Andrzejewska, L. A. Linden and J. F. Rabek, « Modelling the Kinetics of Photoinitiated Polymerization of Di(meth)acrylates », *Polymer International*, **42**, pp 179-187, (1997).
- 201 R. Chandra and R. K. Soni, « Studies on Kinetics of Bulk Polymerization of Divinyl Ester by Radical-Initiated Thermal and Photopolymerization », *Polym. Int.*, **31**, pp 239-245, (1993).
- 202 B. G. Manders, G. Chambard, W. J. Kingma, B. Klumperman, A. M. Van Herk and A. L. German, « Estimation of Activation Parameters for the Propagation Rate Constant of Styrene », *J. Polym. Sci. : Part A*, **34**, pp 2473-2479, (1996).
- 203 A. Yousefi, P. G. Lafleur and R. Gauvin, « Kinetic Studies of Thermoset Cure Reactions : A Review », *Polymer Composites*, **18**, 2, pp 157-168, (1997).
- 204 E. Pezron and B. Magny, « Modeling of UV Oligomers and Monomers Properties : Viscosity and Shrinkage », *RadCure Letter*, **2**, 19, (1997).
- 205 S. F. Edwards, « The Glass Transition in Polymers », *Polymer*, **35**, 18, pp 3827-3830, (1994).
- 206 E. Eisenberg, « The glassy state and the glass transition », Physical Properties of Polymers, second edition, pp 61-93.
- 207 J. M. Laza, C. A. Julian, E. Larrauri, M. Rodriguez, L. M. Leon, « Thermal Scanning Rheometer Analysis of Curing Kinetic of an Epoxy Resin : 2. An Amine as Curing Agent », *Polymer*, **40**, pp 35-40, (1998).
- 208 J. G. Kloosterboer and G. F. C. M. Lijten. « Photopolymers exhibiting a large difference between glass transition and curing temperature », *Polymer*, **31**, pp 95-101, (1990).
- 209 N. Saito, Y. Hashigushi and T. Ukachi, « Analysis of Photopolymerization Mechanism of Polyurethane Acrylate by Using Real-Time Infra-Red Spectroscopy », Radtech'Asia 93, pp 221-227, (1993).

-
- 210 E. Andrzejewska, M. Andrzejewski, « Polymerization Kinetics of Photocurable Acrylic Resins », *J. Polym. Sci. : Part A*, **36**, pp 665-673, (1998).
- 211 E. Andrzejewska, « Sulfur-containing Polyacrylates : V. Temperature Effects on the Photoinitiated Polymerization of Diacrylates », *Polymer*, **37**, 6, pp 1039-3045, (1996).
- 212 G. Odian, « La polymérisation - Principes et Applications », Polytechnica, (1994).

