



HAL
open science

Relations structure-propriétés et résistance à l'endommagement de vernis acrylate photopolymérisables pour substrats thermoplastiques : évaluation de monomères bio-sourcés et de nano-charges

Emeline Prandato

► To cite this version:

Emeline Prandato. Relations structure-propriétés et résistance à l'endommagement de vernis acrylate photopolymérisables pour substrats thermoplastiques : évaluation de monomères bio-sourcés et de nano-charges. Polymères. INSA LYON, 2013. Français. <NNT : 2013ISAL0103>. <tel-04842688>

HAL Id: tel-04842688

<https://hal.science/tel-04842688v1>

Submitted on 17 Dec 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0 - Attribution - Non-commercial use - No Derivative Works - International License

Thèse

Relations structure-propriétés et résistance à l'endommagement de vernis acrylate photo-polymérisables pour substrats thermoplastiques : évaluation de monomères bio-sourcés et de nano-charges

Présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de Docteur

Formation doctorale : Matériaux Polymères
École doctorale : École doctorale des Matériaux de Lyon

Par

Emeline PRANDATO

Ingénieur ENSCM

Soutenance du 8 octobre 2013 devant la commission d'examen

Jury

Examineur	J.-Y. CHARMEAU	Professeur (INSA de Lyon)
Rapporteur	X. COQUERET	Professeur (Université de Reims Champagne-Ardenne)
Examineur	E. FLEURY	Professeur (INSA de Lyon), directeur de thèse
Rapporteur	L. LECAMP	Professeur (INSA de Rouen)
Examineur	F. MECHIN	Chargée de recherche CNRS (INSA de Lyon) encadrante
Examineur	M. MELAS	Docteur (Arkema)
Invité	C. LEROY	Docteur (Arkema)
Invité	V. VERNEY	Chargé de recherche CNRS (ICCF Clermont-Ferrand)

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
Chimie	<p><u>CHIMIE DE LYON</u> http://www.edchimie-lyon.fr</p> <p>Insa : R. GOURDON</p>	<p>M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.13.95 directeur@edchimie-lyon.fr</p>
E.E.A.	<p><u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr</p>	<p>M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 65 55 Fax : 04.78.43.37.17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</p>
E2M2	<p><u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr</p> <p>Insa : H. CHARLES</p>	<p>Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u> http://www.ediss-lyon.fr</p> <p>Sec : Samia VUILLERMOZ Insa : M. LAGARDE</p>	<p>M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p><u>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</u> http://infomaths.univ-lyon1.fr</p> <p>Sec : Renée EL MELHEM</p>	<p>Mme Sylvie CALABRETTO Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.44.82.94 Fax : 04.72.43.16.87 infomaths@univ-lyon1.fr</p>
Matériaux	<p><u>MATERIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr</p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS</p>

	<p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>	<p>Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.83.18 Fax : 04.72.43.85.28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</p>
MEGA	<p><u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://mega.ec-lyon.fr</p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.72.37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr</p>
ScSo	<p><u>ScSo*</u> http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT</p>	<p>M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</p>

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au sein du laboratoire IMP@INSA, sous la direction d'Etienne Fleury et de Françoise Méchin, que je remercie vivement pour leur encadrement.

Je remercie aussi Laurence Lecamp et Xavier Coqueret d'avoir accepté la mission de rapporteurs, ainsi que Jean-Yves Charmeau, Catherine Leroy, Michel Melas et Vincent Verney d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens par ailleurs à remercier l'ensemble des partenaires du projet 3V pour notre enrichissante collaboration, pour leur contribution scientifique, technique et matérielle (Arkema pour le micro-scratch, l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand pour la photo-DSC, La Cellulose où je suis allée faire quelques essais,...). Je remercie aussi toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ces travaux, en particulier : Pierre Alcouffe pour le MET et l'EDX ; Cécile Chamignon, Fernande Boisson et Annick Waton pour la RMN ; Justine Auclair pour la photo-DSC ; Guilhem Quintard et Frédéric Lortie pour la rhéologie et les analyses mécaniques ; Marion Colella pour la CES et l'ATG ; Sébastien Livi pour la DRX et le SANS ; Ruben Vera pour la DRX ; Catherine Ladavière pour la spectrométrie de masse MALDI-TOF. Merci aussi à l'équipe de Lotus Synthesis pour sa collaboration.

Je salue tous mes collègues de labo, et en particulier mes collègues de bureau ; ces trois années ont été égayées par une ambiance sympathique !

Enfin, j'ai une pensée pour ma famille ainsi que pour mes ami(e)s, qui m'ont apporté leur soutien tout au long de cette aventure...

Sommaire

Sommaire	4
Liste des abréviations et notations	11
Introduction générale	16
Chapitre 1 : Les revêtements de protection photo-polymérisables	19
A. Les revêtements photo-polymérisables	19
A.I. La photo-polymérisation : une technique adaptée à l'obtention de revêtements.....	20
A.I.1. Généralités sur la photo-polymérisation	20
A.I.1.a. Présentation de la technique.....	20
A.I.1.b. Les avantages de la photo-polymérisation.....	21
A.I.1.c. Un inconvénient : l'inhibition due au dioxygène	21
A.I.1.d. Limitations technologiques	24
A.I.1.e. Le rayonnement UV : sources et caractéristiques	25
A.I.2. Composition et choix de la formulation	26
A.I.2.a. Les photo-amorceurs	26
A.I.2.b. Les monomères et oligomères.....	29
A.II. Les revêtements photo-polymérisés : des réseaux polymères.....	30
A.II.1. Formation des réseaux par polymérisation radicalaire	30
A.II.1.a. La formation du réseau	31
A.II.1.b. Caractéristiques cinétiques de la polymérisation radicalaire	32
A.II.1.c. Les équations cinétiques de la photo-polymérisation radicalaire .	34
A.II.1.d. Focus sur la terminaison	37
A.II.1.e. Paramètres influençant la polymérisation radicalaire.....	39
A.II.2. Propriétés des réseaux	41
A.II.2.a. Hétérogénéité des réseaux	41
A.II.2.b. Influence du taux de réticulation sur la T_g et sur les propriétés mécaniques	42
A.II.2.c. Influence des constituants sur les propriétés mécaniques.....	45
B. Les revêtements organiques de protection	48
B.I. La résistance des revêtements aux endommagements.....	48
B.I.1. Les facteurs influençant sa détermination	48
B.I.1.a. Les propriétés des matériaux polymères.....	49

B.I.1.b.	Les paramètres techniques	50
B.I.2.	Comment déterminer la résistance à l'endommagement ?	51
B.I.2.a.	La mesure de la dureté	51
B.I.2.b.	La résistance à la rayure	52
B.I.2.c.	La résistance à l'indentation.....	57
B.II.	Les revêtements de protection dans la littérature.....	63
B.II.1.	Limitation des systèmes traditionnels	63
B.II.2.	Introduction de nano-charges dans les revêtements	64
B.II.2.a.	Pourquoi utiliser des nano-charges ?	64
B.II.2.b.	La problématique du taux de charge	65
B.II.2.c.	La modification de surface des nanoparticules	65
B.II.2.d.	L'incorporation des nano-charges dans la matrice	66
B.II.3.	Exemples de revêtements nano-chargés	67
B.II.3.a.	Revêtements contenant de la nano-silice	67
B.II.3.b.	Revêtements contenant de la nano-alumine.....	71
B.II.3.c.	Revêtements contenant de la nano-zircone	72
C.	Conclusion	75
	Chapitre 2 : Etude d'un vernis pétro-sourcé de référence	77
	A. Etude comparative des vernis standard pétro-sourcé et commercial ...	77
A.I.	Composition des vernis	77
A.I.1.	Le vernis standard pétro-sourcé	78
A.I.1.a.	Matières premières.....	78
A.I.1.b.	Composition	80
A.I.2.	Le vernis commercial	81
A.II.	Réalisation des revêtements	82
A.II.1.	Cas des vernis à 100% d'extrait sec.....	82
A.II.1.a.	Protocole de mise en œuvre.....	82
A.II.1.b.	Contrôle de la conversion	84
A.II.2.	Cas du vernis commercial	87
A.III.	Morphologie des matériaux.....	88
A.III.1.	Conditions d'analyses en microscopie électronique en transmission...	89
A.III.2.	Analyse MET du vernis commercial.....	89
A.III.3.	Analyse MET du vernis standard pétro-sourcé.....	93
A.III.4.	Analyse DRX des deux vernis	94

A.IV.	Etude du comportement thermomécanique des vernis	96
A.IV.1.	Conditions expérimentales des DTMA	96
A.IV.2.	Résultats des analyses DTMA	98
A.V.	Etude de la résistance à la rayure des vernis.....	100
A.V.1.	Conditions expérimentales et mode opératoire.....	100
A.V.2.	Résultats expérimentaux	103
A.V.2.a.	Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux.....	103
A.V.2.b.	Résistance à la rayure des revêtements.....	105
A.V.2.c.	Observation des craquelures générées	108
A.VI.	Conclusion de l'étude comparative.....	111
B.	Etude de l'influence d'un diluant réactif multicyclique : le TCDDA.....	113
B.I.	Composition des vernis étudiés	113
B.II.	Influence sur les propriétés thermomécaniques du matériau	114
B.III.	Influence sur la résistance à la rayure	118
B.III.1.	Résultats expérimentaux	119
B.III.1.a.	Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux	119
B.III.1.b.	Résistance à la rayure des revêtements	121
B.III.2.	Discussion	123
B.IV.	Conclusion	123
	Chapitre 3 : Etude de vernis pétro-sourcés nano-chargés	125
A.	Présentation des vernis nano-chargés étudiés	125
A.I.	Choix des nano-charges	125
A.I.1.	Nano-silice	126
A.I.2.	Nano-alumine	126
A.I.3.	Nano-zircone	127
A.II.	Formulation des vernis.....	128
A.II.1.	Méthodologie	128
A.II.2.	Vernis étudiés	129
A.II.2.a.	Vernis contenant de la nano-silice	129
A.II.2.b.	Vernis contenant de la nano-alumine	130
A.II.2.c.	Vernis contenant de la nano-zircone	130
A.III.	Viscosité des vernis	130
A.IV.	Transparence des revêtements	132
A.V.	Energie de surface des revêtements.....	134

B.	Influence des nano-charges sur la cinétique de photo-polymérisation	135
B.I.	Calculs préliminaires.....	135
B.I.1.	Dosage de la densité de doubles liaisons acrylate.....	135
B.I.2.	Composition des vernis étudiés	136
B.I.3.	Influence des nanoparticules de silice sur l'absorbance UV.....	136
B.II.	Suivi cinétique par photo-DSC.....	137
B.II.1.	Appareillage utilisé	137
B.II.2.	Calculs cinétiques.....	139
B.II.3.	Résultats.....	140
C.	Morphologie des matériaux nano-chargés	143
C.I.	Matériaux contenant de la nano-silice	143
C.I.1.	Cas du vernis sous forme de film libre de 150µm	144
C.I.2.	Cas du vernis déposé à 150µm sur PC.....	146
C.I.3.	Cas du vernis déposé en faible épaisseur sur PC	147
C.II.	Matériaux contenant de la nano-alumine	150
C.II.1.	Cas du vernis sous forme de film libre de 150µm	151
C.II.2.	Cas du vernis déposé en faible épaisseur sur PC	152
C.III.	Matériaux contenant de la nano-zircone	153
C.III.1.	Microscopie électronique à transmission.....	153
C.III.2.	Analyse de dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	154
C.III.2.a.	Conditions opératoires	154
C.III.2.b.	Observations.....	155
D.	Etude des propriétés thermomécaniques des vernis nano-chargés.	155
D.I.	Influence des nanoparticules de silice.....	156
D.II.	Influence des nanoparticules d'alumine	159
D.III.	Influence des nanoparticules de zircone	161
D.IV.	Conclusion	163
E.	Etude de la résistance à la rayure des vernis nano-chargés.....	164
E.I.	Influence des nanoparticules de silice et d'alumine.....	164
E.I.1.	Influence des nanoparticules de silice.....	164
E.I.1.a.	Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux.....	165
E.I.1.b.	Résistance à la rayure des revêtements.....	167
E.I.2.	Influence des nanoparticules d'alumine.....	170

E.I.2.a.	Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux.....	170
E.I.2.b.	Résistance à la rayure des revêtements.....	172
E.I.3.	Conclusion générale sur la nano-silice et la nano-alumine.....	174
E.II.	Influence des nanoparticules de zirconium	176
E.II.1.	Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux	176
E.II.2.	Résistance à la rayure des revêtements	177
E.II.3.	Conclusion sur la nano-zirconium	179
F.	Conclusion	180
	Chapitre 4 : Etude de vernis bio-sourcés.....	182
A.	Les monomères et oligomères acrylate bio-sourcés dans la littérature	182
A.I.	Oligomères acrylate obtenus à partir d'huiles végétales	183
A.I.1.	Modification de triglycérides.....	183
A.I.1.a.	Par une époxydation.....	183
A.I.1.b.	Par une réaction de Diels-Alder	184
A.I.1.c.	Par une réaction de condensation	186
A.I.2.	Modification d'acides gras	187
A.I.3.	Modification de monoglycérides	188
A.II.	Monomères bio-sourcés acrylate	190
A.II.1.	Modification du saccharose	190
A.II.2.	Modification de la vanilline	191
A.III.	L'acide acrylique bio-sourcé.....	193
A.IV.	Conclusion	193
B.	Etude de la substitution de monomères pétro-sourcés par des bio-sourcés	194
B.I.	Composition des vernis bio-sourcés étudiés	194
B.II.	Etude de la cinétique de photo-polymérisation.....	198
B.II.1.	Etude des monomères et oligomères	198
B.II.1.a.	Présentation des systèmes étudiés	198
B.II.1.b.	Cas des monomères	199
B.II.1.c.	Cas des oligomères	202
B.II.2.	Etude des vernis	206
B.II.2.a.	Composition des vernis étudiés	207
B.II.2.b.	Etude cinétique.....	207

B.III.	Etude de la morphologie par DRX	209
B.IV.	Etude des propriétés thermomécaniques	209
B.V.	Etude de la résistance à la rayure.....	213
B.V.1.	Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux.....	213
B.V.2.	Résistance à la rayure des revêtements.....	216
B.VI.	Conclusion	220
C.	Modification de la densité de réticulation du réseau par ajout d'un monoacrylate bio-sourcé.....	220
C.I.	Composition des vernis étudiés	221
C.II.	Etude des propriétés thermomécaniques	222
C.III.	Etude de la résistance à la rayure.....	224
C.III.1.	Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux.....	224
C.III.2.	Résistance à la rayure des revêtements.....	227
C.IV.	Conclusion	230
D.	Conclusion du chapitre.....	231
	Conclusion générale	234
	Références bibliographiques	239
	Annexes	256
A.	Analyses des monomères et oligomères.....	256
A.I.	Analyses ¹ H RMN.....	256
A.I.1.	MPDDA	256
A.I.2.	TCDDA.....	257
A.I.3.	TPGDA.....	258
A.I.4.	Nanocryl [®] C145	259
A.I.5.	NanoArc [®] AL-2260	260
A.I.6.	LS2-Zr140-M50.....	261
A.I.7.	DiPEPHA.....	262
A.I.8.	PETA	262
A.I.9.	DDA	263
A.I.10.	THFA	263
A.I.11.	IBOA	264
A.I.12.	LA.....	265
A.II.	Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	265
A.II.1.	Composés acrylate du vernis standard pétro-sourcé	266

A.II.2.	Additifs nano-chargés et TPGDA	266
A.II.3.	Composés acrylate bio-sourcés.....	267
A.III.	Conditions expérimentales en spectrométrie de masse MALDI-TOF.....	268
A.IV.	Analyses thermogravimétriques	269
A.IV.1.	Vernis commercial	269
A.IV.2.	Additifs nano-chargés	270
B.	Calculs statistiques	270
C.	Composition des vernis étudiés.....	272
C.I.	Vernis du Chapitre 2, partie B.	272
C.II.	Vernis du Chapitre 3.....	273
C.III.	Vernis du Chapitre 4.....	275
D.	Méthode de dosage des doubles liaisons acrylate.....	277
D.I.	Choix de la méthode de dosage.....	277
D.II.	Calculs du dosage	278
D.III.	Optimisation des paramètres d'analyse	279
E.	Photo-DSC	279
E.I.	Mode opératoire.....	279
E.I.1.	Réalisation des analyses	279
E.I.2.	Protocole d'exploitation des thermogrammes.....	280
E.II.	Composition des vernis étudiés au Chapitre 3.....	282
E.III.	Composition des vernis étudiés au Chapitre 4.....	282
E.III.1.	Monomères et oligomères.....	282
E.III.2.	Vernis pétro- et bio-sourcés.....	283
F.	Détermination de l'énergie de surface.....	283

Liste des abréviations et notations

α : défini tel que $(1 - \alpha)$ soit la probabilité souhaitée (pour les mesures statistiques)

a : constante

A : photo-amorceur

$A_{810cm^{-1}}$: aire sous la bande des acrylates à $810cm^{-1}$

$A_{1720cm^{-1}}$: aire sous la bande des carbonyles à $1720cm^{-1}$

A_c : aire de contact à P_{max}

AFM : microscopie à force atomique

APT : acide phosphotungstique

A_s : projection de la surface de contact entre le matériau et l'indenteur

A_{smax} : projection de l'aire de contact à P_{max}

ATG : analyse thermogravimétrique

ATR : réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflection)

β : constante géométrique dépendante de l'indenteur

β_d : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

b : constante

Bis-GMA : diméthacrylate de bisphénol-A diglycidyl éther

CBS : carbone bio-sourcé

CES : chromatographie d'exclusion stérique

δ : angle de perte

ΔC_p^0 : variation de la capacité calorifique isobare du système à conversion nulle

ΔC_p^∞ : variation de la capacité calorifique isobare du système à conversion totale

$\Delta H_{100\%}$: enthalpie de réaction de 100% des doubles liaisons acrylate de l'échantillon

$\Delta H_{C=C \text{ acrylate}}$: enthalpie de réaction d'une mole de doubles liaisons acrylate

$\Delta\Phi$: déphasage de la lumière

d : épaisseur de l'échantillon

D : largeur de la rayure

d_a : densité de doubles liaisons acrylate du composé acrylate

D_c : taille apparente des clusters de microgel

DDA : diacrylate de 1,10-décanediol

DEGDMA : diméthacrylate de diéthylène glycol

DiPEHA : brut réactionnel de pentaacrylate de dipentaérythritol et d'hexaacrylate de dipentaérythritol

DTMA : analyse (thermo)mécanique dynamique
DMSO : diméthylsulfoxyde
 D_p : diamètre de la particule
DRX : diffraction des rayons X
DSC : calorimétrie différentielle à balayage
 ε : coefficient d'absorption molaire
 e : constante dépendante de la géométrie de l'indenteur
 E' : module élastique
 E'_c : module élastique au plateau caoutchoutique
 E'_{eff} : module élastique effectif
EDX : dispersion d'énergie des rayons X
EGDMA : diméthacrylate d'éthylène glycol
 E'_i : module élastique de l'indenteur
 f : fréquence
 F_s : force de friction
 g : fonction qui dépend de l'indenteur
 γ_l et γ_s : énergie de surface totale respectivement d'un liquide ou d'un solide
 γ_l^p et γ_s^p : composante polaire de l'énergie de surface respectivement d'un liquide ou d'un solide
 γ_l^d ou γ_s^d : composante dispersive de l'énergie de surface respectivement d'un liquide ou d'un solide
 $^1\text{H RMN}$: résonance magnétique nucléaire du proton
 $H(t)$: flux de chaleur au temps t
HDDA : diacrylate d'hexanediol
 I_a : intensité absorbée
 I_{ac} : intensité des signaux des protons acrylate en $^1\text{H RMN}$
 I_0 : intensité incidente
IRTF : spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier
 I_t : intensité transmise
 I_e : intensité des signaux des protons de l'étalon en $^1\text{H RMN}$
 h_c : profondeur de contact
 h_{max} : profondeur indentée maximale
 H_n : dureté normale
 H_s : dureté scratch

H_t : dureté tangentielle

H_u : dureté universelle (ou dureté Martens)

IBOA : acrylate d'isobornyle

k : constante dépendant de la direction du réseau et de la morphologie des cristallites

k_a : constante de vitesse d'amorçage

k_p : constante de vitesse de propagation

k_t : constante de vitesse de terminaison

k_{tc} : constante de vitesse de terminaison par recombinaison

k_{td} : constante de vitesse de terminaison par dismutation

k_{tr} : constante de vitesse de terminaison par transfert

λ : rapport de la capacité calorifique isobare du système à conversion nulle et totale

λ_r : longueur d'onde de la radiation

LA : acrylate de lauryle

LED : diode électroluminescente

M : monomère

m : masse de vernis liquide introduite dans la capsule de photo-DSC

m_a : moyenne arithmétique

m_{ac} : masse de l'échantillon de composé acrylate

MALDI-TOF : Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation – Time Of Flight

M_c : masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation

m_e : masse d'étalon

M_e : masse molaire de l'étalon

MEB : microscope électronique à balayage

MET : microscopie électronique en transmission

m_i : masse de monomère ou d'oligomère i

MPDDA : diacrylate de 3-méthyl-1,5-pentanediol (SR341)

MPS : γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane

ν : coefficient de Poisson de l'échantillon

ν_i : coefficient de Poisson de l'indenteur

n : nombre de radicaux formés à partir d'une molécule d'amorceur

N : nombre de mesures réalisées dans une série statistique

N_i : mesure d'une série statistique

NEGDMA : diméthacrylate de nonaéthylène glycol

n_i : densité de doubles liaisons acrylate du monomère ou de l'oligomère i
 n_m : indice de réfraction de la matrice
 n_p : indice de réfraction de la particule
 O_2 : dioxygène
OAL : Oxygen-Affected Layer ; couche affectée par l'inhibition due au dioxygène
OcMA : méthacrylate de n -octyle
 Φ : rendement quantique de l'amorceur
 ρ : densité du réseau
 ρ : pureté de l'étalon
PC : polycarbonate
 P_d : profondeur indentée
PEG600DMA : diméthacrylate de poly(éthylène glycol 600)
PETA : tétraacrylate de pentaérythritol
Photo-DSC : photo-calorimétrie différentielle à balayage
 P_{max} : charge maximale en indentation
PMMA : polyméthacrylate de méthyle
 q : paramètre pour la mesure de la dureté scratch
 R : constante des gaz parfaits
 R_a : vitesse d'amorçage
 R_d : profondeur résiduelle
 R_e : recouvrance élastique
RMN : résonance magnétique nucléaire
 R_p : vitesse de propagation
 $R_{polym}(t)$: vitesse de polymérisation à l'instant t
 R_t : vitesse de terminaison
 S : pente de la courbe de décharge à son début
SANS : diffraction des neutrons aux petits angles
 θ : angle entre le faisceau incident de rayons X et l'échantillon
 θ_g : angle de goutte
 s : écart type
 $s_m t_\alpha$: intervalle de confiance de la moyenne (étude statistique)
 t_α : coefficient de Student-Fisher
 T : température
 T_α : température de la relaxation mécanique

Tan (δ) : tangente de l'angle de perte

TCDDA : diacrylate de tricyclodécane diméthanol (SR833S)

TETDMA : diméthacrylate de tétraéthylène glycol

T_g : température de transition vitreuse

T_g^0 : température de transition vitreuse du « polymère » à conversion nulle

T_g^∞ : température de transition vitreuse du polymère dont le taux de conversion est de 100%

$T_{g1/2}$: largeur à mi-hauteur du pic de la tangente de l'angle de perte

T_{polym} : température à laquelle est réalisée la polymérisation

THF : tétrahydrofurane

THFA : acrylate de tétrahydrofurfuryle

TMS : tétraméthylsilane

TPGDA : diacrylate de tripropylène glycol

U6A : oligomère polyuréthane acrylate aliphatique hexafonctionnel + tétraacrylate de pentaérythritol (CN9010EU)

UV : ultra-violet

V_{max} : vitesse maximale

W : charge normale

x : taux de conversion

$x(t)$: taux de conversion au temps t

x_{max} : taux de conversion maximal

%CBS : pourcentage de carbone bio-sourcé

Introduction générale

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre du projet 3V « Vernis Verts à très longue durée de Vie », regroupant des partenaires académiques (INSA de Lyon, Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand), ainsi que différents partenaires industriels concernés par la problématique des vernis. Ces derniers sont des fournisseurs de monomères (Arkema) ou d'équipements de mise en œuvre des revêtements (Sames, Frachon), un formateur (Celliose Coatings), des utilisateurs finaux (Valeo, Plastic Omnium, Christian Dalloz Sunoptics, Comtoise de Traitements de Surfaces), ou encore un spécialiste de l'analyse du cycle de vie (ARTS).

De nos jours, de plus en plus de pièces en (thermo)plastique sont utilisées dans l'industrie ; citons par exemple le secteur automobile (pare-chocs, phares,...), ou encore la lunetterie (verres ophtalmiques). L'inconvénient de ces matériaux est leur fragilité aux agressions extérieures (UV, chimiques, rayures,...). C'est pourquoi il est nécessaire de les protéger à l'aide de vernis, permettant par ailleurs d'augmenter la durée de vie des pièces considérées.

Actuellement, ces vernis de protection contiennent une grande proportion de solvants organiques (jusqu'à 70%), dont l'utilisation présente de nombreux inconvénients :

- leur coût, qui augmente le prix du vernis ;
- leur inflammabilité et explosivité, qui entraînent des risques au niveau de la sécurité ;
- leur effet néfaste sur l'environnement ;
- le surcoût et le surplus d'installations engendrés par leur retraitement, imposé par les normes environnementales en vigueur dans les pays développés. En Europe, ces solvants doivent être brûlés avec du gaz naturel après leur évaporation.

Ajoutons que le contexte actuel d'épuisement des ressources fossiles joue lui aussi en défaveur de l'utilisation de ces solvants.

Les vernis actuels présentent par ailleurs une durée de vie limitée (de 3 à 5 ans). D'une part cela impose un renouvellement régulier des pièces, ce qui génère de la

pollution, et d'autre part s'avère ne pas répondre au cahier des charges de nombreux clients.

D'un point de vue technologique, l'objectif de ce projet est de développer une base de vernis à 100% d'extrait sec (sans solvant), dont la durée de vie est le double de celle actuelle. Les répercussions engendrées se traduisent sous forme d'économies (coûts, énergie, équipement), ainsi que de réduction de l'impact environnemental de ces vernis. Dans cette optique de développement durable et pour satisfaire à ces exigences, la technologie adoptée est la polymérisation sous rayonnement ultra-violet.

Deux thèses ont été réalisées dans le cadre de ce projet. La première, faisant l'objet de ce mémoire, porte sur l'aspect chimique de la problématique, et notamment sur les relations structure-propriétés des matériaux en lien avec leur formulation. La deuxième thèse, effectuée par Sabine Laurent (laboratoire IMP@INSA), porte sur les procédés de mise en œuvre de ces revêtements.

L'objectif des travaux de thèse rapportés ce mémoire est de développer un vernis photo-polymérisable à 100% d'extrait sec, ayant des propriétés lui permettant de protéger le support sur lequel il est déposé. Au vu de la diversité des applications visées et ne pouvant réaliser une étude exhaustive, nous avons choisi de restreindre nos travaux à un seul type de support : du polycarbonate destiné à des phares automobiles. Par ailleurs, nous mettons de côté l'aspect protection contre les UV et les produits chimiques, ainsi que la problématique de la durée de vie des vernis, pour nous concentrer sur la protection contre les endommagements, en particulier contre la rayure.

La polymérisation du vernis liquide conduit à un matériau fortement réticulé, à un réseau polymère. Les propriétés de ce dernier dépendent de sa composition ainsi que de sa morphologie. Cette dernière dépend elle-même des composés mis en jeu et du procédé de polymérisation (par exemple la température de travail). Afin de formuler le vernis liquide de façon optimale, il est intéressant de connaître les relations entre la structure et les propriétés du matériau. Ce sont ces relations que nous avons cherché à identifier, ce qui passe par l'étude de la formation du réseau polymère (par suivi cinétique), de la morphologie du matériau et de ses propriétés. Concernant ces

dernières, nous nous sommes focalisés sur les propriétés thermomécaniques et sur la résistance à la rayure.

Nous avons débuté nos travaux avec un vernis pétro-sourcé à 100% d'extrait sec proposé par Arkema. A partir de ce vernis qui nous sert de « standard », nous avons effectué des modifications de composition, ajouté des nano-charges, ou encore substitué une partie des monomères pétro-sourcés par des bio-sourcés. Nous avons alors étudié l'influence de ces changements sur les propriétés du matériau, et tenté d'établir les relations structure-propriétés.

Ainsi, ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres. Le premier d'entre eux est de nature bibliographique. Après avoir fait le point sur la technique de photopolymérisation et sur les caractéristiques des matériaux étudiés, nous nous intéressons à l'aspect protecteur des revêtements.

L'étude des vernis pétro-sourcés est présentée dans le deuxième chapitre. Une partie importante de ce dernier porte sur la comparaison entre les propriétés du vernis standard et celles d'un vernis commercial solvanté destiné à la protection de phares de véhicules.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de vernis contenant des nano-charges de différente nature. Il rapporte l'étude de l'influence de ces particules inorganiques sur la cinétique de photopolymérisation ainsi que sur les propriétés du matériau.

Enfin dans un quatrième chapitre, nous nous intéressons à des vernis encore plus respectueux de l'environnement, puisque formulés à partir de monomères en partie bio-sourcés.

Chapitre 1 : Les revêtements de protection photo-polymérisables

Nos travaux portent sur le développement de revêtements organiques à 100% d'extrait sec, dans une démarche à la fois de respect de l'environnement et d'économies. Dans cette optique, la polymérisation par rayonnement ultra-violet (UV) est une technique adaptée puisqu'elle permet, tout en étant économique par de nombreux aspects, de polymériser des systèmes conçus sans solvant. La polymérisation de tels vernis conduit à la formation d'un réseau polymère, autrement dit une structure tridimensionnelle insoluble et infusible. Nous allons donc dans une première partie nous intéresser à la technique de photo-polymérisation, ainsi qu'aux réseaux polymères.

Toutefois, notre objectif porte aussi sur la conception de revêtements capables de protéger le substrat sur lequel ils sont déposés. Nous nous concentrons en particulier sur l'endommagement physique et non chimique ou dû aux UV. Dans le cas de phares automobiles, c'est une protection contre les impacts, les rayures, ou encore l'abrasion qui est recherchée. S'il existe des matériaux spéciaux considérés comme résistants aux endommagements car ils présentent la capacité de s'auto-réparer, nous nous intéressons dans le cadre de nos travaux au cas classique de matériaux ne présentant pas de propriété d'auto-cicatrisation. Nous verrons donc, dans une deuxième partie, comment dureté et résistance à l'endommagement sont étroitement liées, puis nous nous intéresserons à une stratégie couramment utilisée pour améliorer la résistance aux endommagements des revêtements : l'utilisation de nano-charges.

A. Les revêtements photo-polymérisables

Dans cette première partie, nous allons tout d'abord présenter la technique de photo-polymérisation, puis nous nous intéresserons à la formation ainsi qu'aux caractéristiques et propriétés des réseaux polymères.

A.I. La photo-polymérisation : une technique adaptée à l'obtention de revêtements

La littérature regorge d'études ^[ALL08, BOW08, STR08, YAG10] portant sur les revêtements photo-polymérisables. En effet, la réticulation sous rayonnement (UV ou faisceau d'électrons) de mélanges liquides de monomères se développe de plus en plus dans l'industrie, car cette technique présente de nombreux atouts, qui seront détaillés au paragraphe A.I.1.b. La photo-polymérisation peut être radicalaire, mais aussi cationique. Toutefois, si cette dernière présente les avantages d'être vivante, de ne pas être sensible à l'oxygène, de limiter le retrait et de mettre en œuvre des monomères moins irritants qu'en radicalaire, elle exige une pureté extrême du milieu. ^[GEI10] C'est pourquoi la polymérisation radicalaire est plus couramment mise en œuvre.

Au vu de la diversité des aspects de la photo-polymérisation, nous avons choisi de concentrer notre étude bibliographique sur la polymérisation radicalaire sous rayonnement UV de systèmes non solvantés, ce qui est directement en lien avec nos travaux.

A.I.1. Généralités sur la photo-polymérisation

Dans un premier temps, nous allons présenter les aspects techniques et pratiques de la polymérisation sous rayonnement UV.

A.I.1.a. Présentation de la technique

Le principe de la photo-polymérisation est de déclencher la polymérisation de monomères et/ou d'oligomères grâce à un rayonnement, dans le cas qui nous intéresse de type UV. Ce dernier, défini par sa gamme de longueurs d'onde, interagit avec un composé spécifique contenu dans la formulation photo-réticulable : le photo-amorceur. Celui-ci se décompose alors pour former des espèces qui vont amorcer la polymérisation en chaîne.

Le rayonnement UV est compris entre 200 et 400nm. Il est généralement subdivisé en trois sous-parties : les UVA (~320-400nm), les UVB (~280-320nm) et les UVC (~200-280nm).

La polymérisation sous UV est utilisée dans de nombreux secteurs d'activité, qui vont des revêtements (pour bois, plastiques, papier) aux encres d'impression, en passant par les secteurs de la restauration dentaire, de la micro-électronique,...

A.I.1.b. Les avantages de la photo-polymérisation

L'essor connu depuis quelques années par la photo-polymérisation est lié aux nombreux avantages de cette technique par rapport à la polymérisation thermique ; nous pouvons lister :

- sa rapidité : il est possible d'obtenir un matériau sec (« tack-free ») en un seul passage sous une lampe UV ;
- son aspect énergétiquement économique : il n'y a pas nécessairement de four à faire fonctionner des heures durant (sauf si le vernis est solvanté) ;
- la possibilité de travailler à température ambiante, ce qui est intéressant dans le cas de substrats sensibles à la chaleur ;
- sa sélectivité : seules les surfaces irradiées polymérisent ;
- la possibilité de travailler sans solvant : en plus de présenter un avantage écologique et en termes de sécurité, cela permet aussi de faire baisser les coûts de production puisque les solvants sont onéreux, de même que les post-traitements de type combustion que leur utilisation peut éventuellement impliquer ; notons toutefois que des formulations photo-polymérisables solvantées existent malgré tout ;
- la maîtrise du matériau final obtenu : en jouant sur les caractéristiques de l'irradiation, il est possible d'obtenir un matériau possédant les propriétés désirées.

A.I.1.c. Un inconvénient : l'inhibition due au dioxygène

Malgré les nombreux avantages cités, la polymérisation sous rayonnement UV présente un inconvénient majeur : l'inhibition de la polymérisation radicalaire par le dioxygène (O_2). En effet le dioxygène atmosphérique, qui diffuse dans le revêtement au cours de l'irradiation, ainsi que celui dissous dans le vernis liquide, consomment des radicaux (cf. Figure 1-1), ce qui gêne le bon déroulement de la polymérisation.

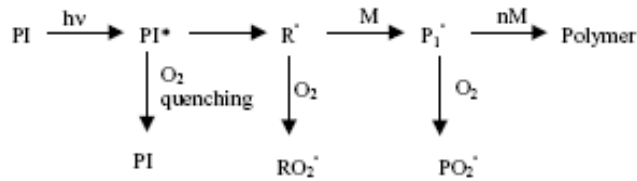


Figure 1-1 : Réactions d'inhibition par le dioxygène ; PI : photo-amorceur, M : monomère, R[·] : radical ^[STU03b]

Comme le montre la Figure 1-2, extraite des travaux de Studer *et al.* ^[STU03a], les réactions avec le dioxygène ont une incidence sur la cinétique de polymérisation. Ces auteurs ont comparé la photo-polymérisation d'une résine uréthane acrylate sous différentes atmosphères (O₂, CO₂, N₂, recouvert d'un film de polypropylène) ; sous O₂, trois phases distinctes sont observées :

- tout d'abord une période d'induction, correspondant à l'inhibition de la polymérisation puisque les radicaux sont consommés par le dioxygène ;
- puis la polymérisation, qui se déroule à vitesse plus lente que sous atmosphère inerte ;
- et enfin, un ralentissement de la polymérisation, dû à la diffusion continue du dioxygène.

Notons par ailleurs que le dioxygène inhibant la polymérisation de la résine acrylate, l'exothermie et donc l'élévation de température sont moins importantes ; cela explique aussi la plus faible vitesse de polymérisation observée.

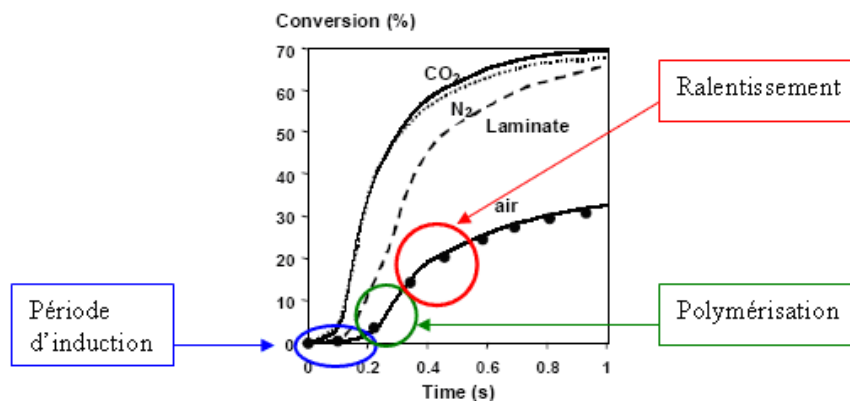


Figure 1-2 : Cinétique de photo-polymérisation d'une résine uréthane acrylate sous différentes atmosphères ; adapté de ^[STU03a]

L'inhibition due au dioxygène est à l'origine de la formation d'une couche moins bien réticulée en surface, pouvant être collante, et qui peut s'étendre en profondeur [CAS07] ; un gradient de réticulation au sein du matériau peut alors être observé. Dans les cas extrêmes, elle peut même empêcher la polymérisation du système.

Plusieurs facteurs influencent l'inhibition par le dioxygène :

- la concentration et l'efficacité du photo-amorceur, puisque plus il y a de radicaux, moins leur proportion consommée par O₂ est élevée ;
- la réactivité des monomères et oligomères, de laquelle dépend le temps d'irradiation nécessaire et donc la durée pendant laquelle le dioxygène atmosphérique peut diffuser dans le milieu ;
- la viscosité du vernis, qui favorise d'autant plus la diffusion du dioxygène qu'elle est faible ;
- la température, dont l'augmentation diminue la viscosité du vernis ;
- l'épaisseur du film, qui favorise d'autant plus la diffusion du dioxygène qu'elle est faible ;
- l'intensité d'irradiation, de laquelle dépend le temps d'exposition aux UV nécessaire pour atteindre le niveau de polymérisation souhaité ;
- la concentration en O₂ dans l'atmosphère.

Il existe cependant plusieurs façons de limiter l'inhibition due au dioxygène [BEL10, STU03a, CAI06] ; d'une part, les méthodes chimiques, qui impliquent de jouer sur la formulation du système :

- augmenter la quantité de photo-amorceur ; mais cela peut conduire à un jaunissement du matériau, à la migration du photo-amorceur résiduel, et à une moins bonne pénétration des UV d'où une possible hétérogénéité du matériau ;
- utiliser une combinaison de photo-amorceurs ;
- ou utiliser des composés portant un hydrogène pouvant être facilement capté par les peroxyradicaux (par exemple, les amines ou les thiols).

D'autre part, il est aussi possible d'employer des méthodes physiques, qui supposent d'adapter le procédé :

- travailler sous intensité lumineuse élevée, ce qui permet de limiter la durée d'irradiation nécessaire et pendant laquelle le dioxygène peut diffuser ;

- inerte l'atmosphère du milieu (par exemple avec N₂ ou CO₂) ;
- utiliser un film barrière au dioxygène transparent aux UV ou de la cire ;
- ou encore travailler sous pression réduite afin de limiter l'inhibition due au dioxygène. [ZHA10]

A.I.1.d. Limitations technologiques

En plus de l'inhibition due au dioxygène, la photo-polymérisation présente des inconvénients de type technologique. Tout d'abord, elle se limite à des systèmes de faible épaisseur. En effet, cette technique de polymérisation requiert l'interaction entre le rayonnement UV et le photo-amorceur. Or de par la présence de ce dernier, les formulations photo-polymérisables absorbent les UV et d'après la loi de Beer-Lambert (cf. Equation 1-1), l'intensité transmise du rayonnement diminue avec l'épaisseur traversée.

$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon d[A] \quad \text{Équation 1-1}$$

avec [A] la concentration en photo-amorceur (mol), d l'épaisseur de l'échantillon irradié (cm), ε le coefficient d'extinction molaire du photo-amorceur (L.cm⁻¹.mol⁻¹), I_0 et I_t les intensités respectivement incidente et transmise.

Ainsi, au fur et à mesure que le rayonnement pénètre dans l'échantillon, son intensité est réduite, d'où un moins bon amorçage de la réaction et par conséquent une moins bonne polymérisation. Si l'épaisseur est importante, le rayonnement peut éventuellement ne pas atteindre les couches inférieures de l'échantillon et de fortes hétérogénéités sont observées, ce qui est en général peu souhaitable. Pour pallier ce problème, il est toutefois possible d'utiliser des photo-amorceurs dont les produits de la photolyse n'absorbent pas le rayonnement incident ; on parle alors de photo-blanchiment. [BOT04]

Ensuite, nous noterons que la photo-polymérisation n'est pas adaptée à tout type de système chargé. En effet, les charges peuvent absorber la lumière, la réfléchir ou la diffuser, ce qui représente un obstacle à la transmission de la lumière dans le film et

conduit donc à une moins bonne polymérisation. Ces effets dépendent cependant de la nature, de la couleur, de la forme et de la taille des charges. ^[FOU12a]

Enfin, la mise en œuvre de la photo-polymérisation peut être complexifiée par la géométrie des pièces. En effet, pour que le matériau ait des propriétés uniformes, il faut que toute sa surface soit irradiée de la même manière. Autrement dit, il faut que la distance entre le système réactif et la lampe soit la même pour l'ensemble de la pièce. Dans le cas d'objets en 3 dimensions de géométrie complexe, il est nécessaire d'être vigilant à l'homogénéité du rayonnement et d'utiliser un système d'irradiation adapté, notamment avec des lampes situées sur plusieurs côtés de la pièce.

Bien que cela n'entre pas dans le cadre de notre étude, nous pouvons noter que pour pallier ces différents problèmes, il existe des systèmes dits « dual-cure » ^[JIA09], réticulant à la fois sous UV et en thermique.

A.I.1.e. Le rayonnement UV : sources et caractéristiques

Il existe différents types de sources de rayonnement UV artificiel : les lampes au mercure, au xénon, au mercure-xénon, les lampes à excimères, les diodes électroluminescentes (LED),... La technologie LED, qui est plus économe en énergie que les lampes au mercure et évite l'utilisation de ce métal ainsi que la formation d'ozone, reste toutefois limitée à certaines longueurs d'onde (distribution étroite centrée sur 365nm ou 395nm ^[FOU12b]) et n'est pas encore très développée. Nous restreindrons ce paragraphe aux lampes à vapeur de mercure, qui sont très souvent utilisées pour la photo-polymérisation. ^[END06] Ces dernières fonctionnent avec une ampoule en quartz contenant un gaz inerte ainsi qu'une petite quantité de mercure. Lorsque la lampe est mise en marche, le gaz est échauffé, ce qui provoque la vaporisation du mercure et le rayonnement UV. L'ampoule peut éventuellement être « dopée » avec un élément particulier pour modifier son spectre d'émission. Il existe deux types de lampes à vapeurs de mercure :

- les lampes à arc, pour lesquelles l'ampoule possède des électrodes et le gaz est échauffé par création d'un arc électrique ;
- les lampes à micro-ondes, pour lesquelles l'échauffement du gaz se fait par des micro-ondes, l'ampoule ne possédant pas d'électrodes. Les avantages de ces lampes par rapport aux lampes à arc sont leur plus grande durée de vie

ainsi que leur faible temps de refroidissement, ce qui permet de les allumer et de les éteindre plus rapidement et plus souvent.

L'irradiation UV est caractérisée par plusieurs paramètres, qui ont une très grande influence sur la polymérisation :

- le spectre d'émission de la lampe ;
- le pic d'irradiance (en mW.cm^{-2}), qui est pour chaque plage d'UV (A, B ou C) la puissance maximale générée. Le pic d'irradiance, qui dépend de la distance entre l'échantillon et la lampe, caractérise la capacité du rayonnement à pénétrer dans l'échantillon ;
- la dose UV reçue (en mJ.cm^{-2}).

A.I.2. Composition et choix de la formulation

De façon générale, une formulation photo-polymérisable est composée d'un ou plusieurs :

- oligomère(s),
- monomère(s),
- photo-amorceur(s),
- additif(s) (anti-UV, agent mouillant, ...)

Lorsque la formulation n'est pas à 100% d'extrait sec, ce qui ne rentre pas dans le cadre de notre étude, elle contient aussi un ou des solvant(s).

Nous allons, dans les paragraphes suivants, détailler le choix des constituants principaux, sans nous arrêter sur le cas des additifs puisque ces derniers dépendent du cahier des charges et de l'application visée.

A.I.2.a. Les photo-amorceurs

Un photo-amorceur est une molécule organique qui se décompose, après absorption d'un photon, en une ou plusieurs espèces réactives qui vont amorcer la polymérisation. Il existe deux mécanismes de décomposition, définissant deux types de systèmes amorceurs ^[AND01, KLO89] :

- La photo-fragmentation directe, qui consiste en la rupture d'une liaison intramoléculaire conduisant à la formation d'une paire de radicaux ; ce mécanisme correspond aux photo-amorceurs de type I. Les carbonyles aromatiques en sont un exemple : sous l'effet d'une irradiation UV, ils subissent une scission homolytique (cf. Figure 1-3). Cela conduit à la formation d'un radical benzoyle, connu pour être très réactif envers les monomères vinyliques et acryliques ^[POZ07], et qui est l'espèce réactive principale ; l'autre radical formé peut éventuellement contribuer à l'amorçage, selon sa nature.

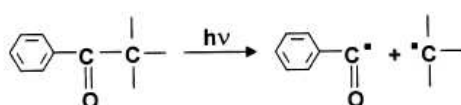


Figure 1-3 : Clivage homolytique d'un photo-amorceur carbonyle aromatique
(photo-amorceur de type I) ^[AND01]

Les dérivés benzoïne éther, les cétales benzyliques, les hydroxyalkylphénones, les α -amino-cétones et les oxydes d'acylphosphine font partie des photo-amorceurs les plus efficaces de type I. ^[AND01]

- L'arrachement d'un atome d'hydrogène sur un précurseur de radicaux ayant une liaison covalente faible (un radical donneur de proton), par une espèce photosensible (généralement une cétone aromatique). ^[AND01] Ce type de système amorceur, dit de type II, est en fait composé de deux molécules. A titre d'exemple est schématisée Figure 1-4 l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'une espèce donneuse de d'hydrogène (RH) par la benzophénone. Cette dernière est couramment employée associée à une amine. L'espèce qui amorce la polymérisation est le radical R \cdot ; le radical cétyle est quant à lui inactif et disparaît par couplage.

L'espèce donneuse d'hydrogène peut être une amine, un éther, un alcool,... Cependant, l'utilisation d'une amine présente l'avantage de limiter l'inhibition par le dioxygène. En effet, comme cela est schématisé Figure 1-5, les radicaux de type amine sont très réactifs envers l'oxygène et les peroxy-

radicaux formés réagissent très rapidement avec les hydrogènes en α de l'amine, ce qui permet de redémarrer la propagation.

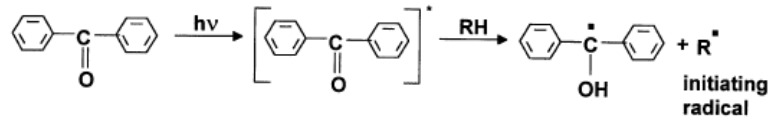


Figure 1-4 : Formation d'un radical amorceur à partir du couple benzophénone / donneur d'hydrogène (photo-amorceur de type II) ^[AND01]

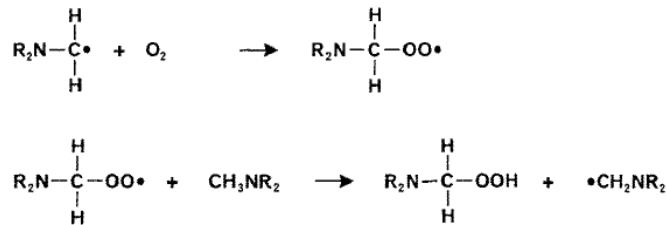


Figure 1-5 : Réaction d'un radical amine avec l'oxygène ^[KLO89]

Le choix du ou des photo-amorceur(s) est lié à la lampe UV utilisée, puisque leurs spectres d'absorption et d'émission respectifs doivent coïncider le mieux possible. Leur rendement quantique (cf. A.II.1.c), la réactivité des radicaux vis-à-vis des monomères, ainsi que leur stabilité dans le noir autrement dit lors du stockage, sont aussi des critères de choix. ^[KLO89] D'autre part, les photo-amorceurs utilisés ne doivent pas être toxiques, ni induire d'effets négatifs à long terme tels que la coloration du matériau ou sa photo-dégradation.

La quantité de photo-amorceur introduite dans la formulation est en général faible afin d'éviter tout effet plastifiant ainsi que la migration éventuelle de ces molécules au cours de la vie du matériau. Toutefois, le taux de photo-amorceur doit être suffisant pour que la photo-polymérisation se déroule correctement dans toute l'épaisseur du matériau ainsi que pour faire face à l'inhibition due au dioxygène.

Certains auteurs suggèrent l'existence d'une concentration optimale en photo-amorceur. ^[ALI94, SAL09] Il est aussi possible d'introduire plusieurs types de photo-amorceurs dans une même formulation ^[CAS07, END06] :

- un amorceur « de surface », qui absorbe les UV de faible longueur d'onde (qui pénètrent peu dans l'épaisseur) et favorise la polymérisation de surface ;
- un amorceur « de cœur », qui absorbe les UV de plus grande longueur d'onde (qui pénètrent plus dans l'épaisseur) et favorise la polymérisation au cœur du matériau.

A.I.2.b. Les monomères et oligomères

Un oligomère est un polymère de courte chaîne multifonctionnel ; s'il est majoritaire, il confère au revêtement ses propriétés mécaniques. Les monomères sont quant à eux appelés « diluants réactifs », car ils permettent de contrôler la viscosité de la formulation tout en prenant part à la polymérisation, et donc de travailler sans solvant. Bien entendu, ils ont une influence sur la structure et les propriétés finales du matériau. Pour le moment, nous allons nous intéresser à la nature de ces constituants, nous reviendrons sur leur effet sur les propriétés mécaniques au paragraphe A.II.2.c.

Bien qu'il soit possible de photo-polymériser des espèces vinyliques ou des méthacrylates, ce sont les acrylates qui sont les plus utilisés à cause de leur très grande réactivité. Grâce à eux, un large éventail de matériaux est accessible. ^[MAU06] En effet, l'utilisation d'oligomères tels que les polyuréthanes acrylates, les époxy-acrylates, les polyesters acrylates,... permet de combiner les propriétés des acrylates avec celles des chaînes polymères constitutives de leur squelette. Passons en revue quelques exemples de résines acrylate couramment utilisées, en gardant à l'esprit qu'il ne s'agit pas d'une liste exhaustive et que de nombreuses combinaisons sont envisageables.

Tout d'abord, notons que les matériaux polyacrylate présentent généralement une bonne résistance à l'abrasion ^[BOT04], des propriétés optiques supérieures (notamment une brillance exceptionnelle) ainsi qu'une bonne résistance chimique et au vieillissement. ^[KIM92, STO98] Les résines polyuréthane acrylate sont très utilisées car

elles peuvent procurer une grande dureté, une bonne adhérence sur de nombreux substrats ainsi que d'excellentes propriétés physiques et mécaniques, notamment une grande flexibilité ou encore une excellente résistance à l'impact. [MIS09, SE010, WAN08, ZHA09] Les oligomères polyester acrylate conduisent quant à eux à des matériaux durs et résistants aux solvants. [KLO89] Les résines époxy-acrylate font partie des systèmes UV les plus utilisés notamment pour l'impression, les industries électrique et du bois. [KAR08] Elles procurent une bonne résistance chimique, une bonne adhésion, ainsi que de la dureté et une certaine stabilité thermique. [AND98, KLO89] Enfin, les polysiloxanes acrylates conduisent à des matériaux présentant une grande flexibilité. [KLO89]

Ces différents exemples illustrent l'influence de la structure des composés utilisés sur les propriétés du matériau final.

A.II. Les revêtements photo-polymérisés : des réseaux polymères

Après avoir présenté les aspects techniques de la polymérisation sous rayonnement UV, intéressons-nous aux matériaux formés. La (photo-)polymérisation radicalaire de monomères et oligomères multifonctionnels conduit à la formation de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes : il s'agit d'un réseau polymère. Nous allons dans les paragraphes suivants traiter de la formation ainsi que des propriétés de ces réseaux.

A.II.1. Formation des réseaux par polymérisation radicalaire

Il existe plusieurs techniques permettant de suivre la cinétique de polymérisation (amorcée thermiquement ou par un rayonnement) d'un système radicalaire : l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en temps réel, la (photo-)calorimétrie, la (photo-)rhéologie, la diélectrométrie... Ces méthodes permettent de suivre l'évolution de la conversion ou des propriétés du système en fonction de la durée de polymérisation. Nous allons dans les paragraphes suivants nous intéresser à ce qui se passe au niveau moléculaire lors de cette dernière.

A.II.1.a. La formation du réseau

Un réseau est formé par polymérisation de monomères et oligomères multifonctionnels. Dans un premier temps, un stimulus extérieur (température ou rayonnement) provoque la dissociation de l'amorceur en un ou plusieurs radicaux. Ces radicaux vont alors pouvoir réagir avec un monomère pour former une chaîne en croissance.

Ensuite, la propagation peut se dérouler de plusieurs manières, illustrées Figure 1-6 [AND01] :

- voie a : incorporation d'un monomère à la chaîne en croissance ;
- voie b : réaction intramoléculaire ; cette voie correspond à une réaction de cyclisation. Ce type de réaction ne peut avoir lieu que si la chaîne est suffisamment flexible ou si l'espacement entre deux doubles liaisons n'est pas trop important (en particulier, la cyclisation est difficile pour des monomères α,ω -insaturés).
- voie c : réaction intermoléculaire ; cette voie favorise la formation du réseau.

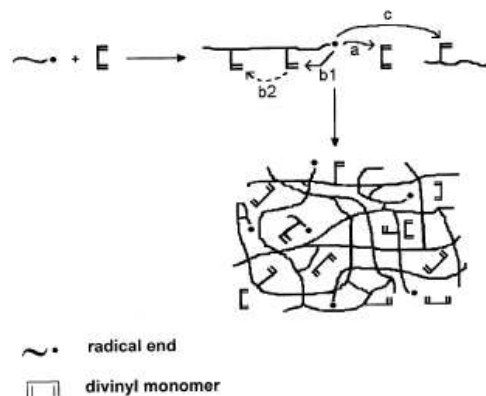


Figure 1-6 : Différentes voies de propagation d'un radical [AND01]

Au début de la polymérisation, la réactivité apparente des doubles liaisons pendantes portées par la chaîne en croissance est plus grande que celle des monomères, à cause de leur plus grande concentration dans le voisinage des radicaux. Cela favorise

la cyclisation (voie b) et conduit à la formation de microgels. Dans ces derniers se retrouvent piégés de nombreuses doubles liaisons n'ayant pas réagi ainsi que des radicaux ; la réactivité de ces espèces s'en trouve diminuée. La poursuite de la polymérisation conduit les microgels à se rejoindre ; cette macro-gélification est appelée « point de gel » et peut se produire à des conversions aussi faibles que 1% voire 2%. ^[AND01] Ces phénomènes de micro- et de macro-gélification sont à l'origine de la grande hétérogénéité des réseaux obtenus par polymérisation radicalaire de monomères multifonctionnels. ^[BAR98]

Au cours de la polymérisation, la viscosité du milieu augmente, de même que la température de transition vitreuse du réseau formé. Lorsque cette dernière s'approche de la température de polymérisation, la cinétique est très fortement ralentie, jusqu'à s'arrêter ; ce phénomène est appelé « vitrification ». La conversion maximale dépend donc de la température à laquelle est effectuée la polymérisation ; précisons par ailleurs que le piégeage de sites réactifs (monomères et radicaux) au sein des microgels rend impossible la conversion absolument totale du système.

A.II.1.b. Caractéristiques cinétiques de la polymérisation radicalaire

Le suivi cinétique de la polymérisation radicalaire de monomères multi-acrylate conduit à une courbe pouvant être divisée en 4 étapes :

1) Début de la formation du réseau ; la concentration en monomères diminue régulièrement et l'état quasi-stationnaire est respecté.

2) Auto-accélération, aussi appelée « effet de gel » ou « effet Trommsdorff » : la vitesse de polymérisation augmente brutalement, alors que la concentration en monomères diminue. Ce phénomène, qui a lieu à faible conversion, est dû au développement du réseau polymère avec l'avancement de la polymérisation : le nombre de ses nœuds de réticulation augmente (macroscopiquement, la viscosité augmente), ce qui empêche les radicaux portés par les chaînes en croissance de diffuser et diminue donc la vitesse de la terminaison. ^[BAR98, DIE97, KLO89]

3) Auto-décélération : la polymérisation ralentit à cause de la diminution de la concentration en monomères, de la perte de mobilité de ceux-ci ainsi que des doubles liaisons n'ayant pas réagi, et de la diminution de l'efficacité de dissociation du photo-amorceur dans le milieu visqueux. [SCO02]

4) La réaction ralentit très fortement puis s'arrête, soit à cause de la vitrification, soit parce que les espèces réactives présentes dans le milieu ne peuvent plus réagir, car elles sont piégées.

La Figure 1-7 illustre ces 4 étapes dans le cas où le stimulus extérieur déclencheur de la polymérisation est un rayonnement UV.

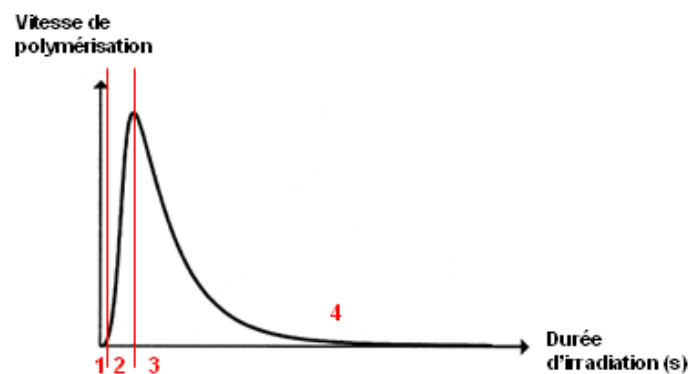


Figure 1-7 : Evolution de la vitesse de polymérisation radicalaire avec la durée d'irradiation

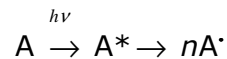
La vitesse de polymérisation présente donc un maximum qui marque la fin de la période d'auto-accélération et de la grande mobilité des monomères. L'effet de gel de différents systèmes peut être comparé grâce à la position temporelle et en termes de pourcentage de conversion du maximum du pic de vitesse ; plus ce dernier est décalé vers des conversions élevées, plus la mobilité des doubles liaisons dans l'échantillon est grande. [DIE97]

A.II.1.c. Les équations cinétiques de la photo-polymérisation radicalaire

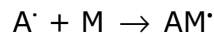
Nous présentons dans ce paragraphe les équations cinétiques classiques de la polymérisation radicalaire obtenues en faisant l'hypothèse que le milieu est fluide et homogène, ce qui n'est toutefois pas le cas dans le domaine d'application concerné.

- *Amorçage de la réaction*

Sous l'effet du rayonnement UV, l'amorceur se dissocie et conduit à la formation de n radicaux (A^{\cdot}) :



Les radicaux formés réagissent alors avec un monomère (M) pour amorcer une chaîne en croissance :



La vitesse d'amorçage R_a s'exprime de la manière suivante :

$$R_a = n\Phi I_a \quad \text{Équation 1-2}$$

où Φ est le rendement quantique de la photolyse, autrement dit l'efficacité de la dissociation par photon absorbé, n le nombre de radicaux formés à partir d'une molécule d'amorceur, I_a l'intensité absorbée.

Nous avons déjà évoqué la loi de Beer-Lambert, rappelée à l'équation 1-3.

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \varepsilon d[A] \quad \text{Équation 1-3}$$

avec $[A]$ la concentration en amorceur (mol.L^{-1}), d l'épaisseur de l'échantillon irradié (cm), ε le coefficient d'extinction molaire de l'amorceur ($\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), I_0 et I_t les

intensités respectivement incidente et transmise. Sachant qu' I_a est égale à la différence entre I_0 et I_t , nous pouvons en déduire les équations 1-4 et 1-5 :

$$I_a = I_0(1 - e^{(-2,3\epsilon d[A])}) \quad \underline{\text{Équation 1-4}}$$

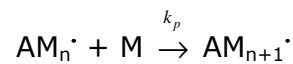
et
$$R_a = n\Phi I_0(1 - e^{(-2,3\epsilon d[A])}) \quad \underline{\text{Équation 1-5}}$$

Lorsque le produit $\epsilon d[A]$ est suffisamment petit pour être assimilé à son développement limité (cas général) ^[BAR98], il est possible d'écrire :

$$R_a = 2,3n\Phi I_0 \epsilon d[A] \quad \underline{\text{Équation 1-6}}$$

- *Propagation*

Les chaînes en croissance (AM_n^\cdot) grandissent par addition de monomères :

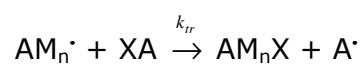


k_p est la constante de vitesse de la réaction de propagation. La vitesse de propagation R_p s'exprime de la manière suivante :

$$R_p = k_p [M][M^\cdot] \quad \underline{\text{Équation 1-7}}$$

- *Transfert*

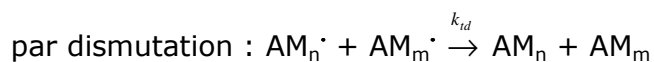
Notons qu'il peut y avoir transfert d'un atome ou d'un groupe d'atomes sur la chaîne en croissance :



Le transfert peut avoir lieu avec le polymère, le monomère, l'amorceur... C'est souvent un atome d'hydrogène qui est transféré. Le transfert a pour conséquences une diminution de la masse molaire moyenne et la création de ramifications.

- *Terminaison*

La terminaison peut avoir lieu :



La terminaison étant bimoléculaire, la vitesse de terminaison s'exprime de la manière suivante :

$$R_t = 2k_t [M\cdot]^2 \quad \text{Équation 1-8}$$

avec $k_t = k_{tc} + k_{td}$ Équation 1-9

- *Approximation de l'état quasi-stationnaire*

En appliquant le principe de l'état quasi stationnaire des radicaux et en faisant l'hypothèse que la réactivité de ces derniers est indépendante de leur taille, nous pouvons écrire que R_a et R_t sont égaux et donc :

$$[M]\cdot = \sqrt{\frac{R_a}{2k_t}} \quad \text{Équation 1-10}$$

Dans le cas où l'épaisseur peut être négligée, cette expression devient :

$$[M]\cdot = \sqrt{\frac{2,3n\Phi I_0 \epsilon d[A]}{2k_t}} \quad \text{Équation 1-11}$$

La vitesse de polymérisation peut alors s'exprimer comme suit :

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{2,3n\Phi I_0 \varepsilon d[A]}{2k_t}} \quad \text{Équation 1-12}$$

Si l'épaisseur ne peut pas être négligée, R_p s'exprime de la manière suivante :

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{n\Phi I_0 (1 - \exp(-2,3\varepsilon d[A]))}{2k_t}} \quad \text{Équation 1-13}$$

Il convient de préciser qu'au cours de l'auto-accélération, l'approximation de l'état quasi stationnaire n'est plus valide.

A.II.1.d. Focus sur la terminaison

Afin de mieux comprendre le phénomène d'auto-accélération, il est nécessaire de savoir que la terminaison bimoléculaire contrôlée par la diffusion est souvent envisagée comme un processus en 3 étapes : [BAR98, DIE97, SCO02]

- la diffusion par translation : les radicaux s'approchent l'un de l'autre par un mouvement de la chaîne polymère entière ;
- la diffusion de segment : les radicaux se réorientent de façon à coordonner leurs fonctions réactives, seuls des segments de chaîne se meuvent ;
- la réaction entre les deux radicaux.

La diffusion de translation est dépendante de la longueur de chaîne ; elle est affectée par la viscosité et les enchevêtrements. La diffusion de segment est en revanche indépendante de la longueur de chaîne. L'avancement de la réaction de polymérisation étant à l'origine d'une augmentation de la viscosité du milieu, la diffusion de translation est de plus en plus défavorisée, par conséquent la constante de terminaison diminue. La vitesse de propagation augmente alors et l'auto-accélération est observée. Toutefois, la progression de la polymérisation conduit au

piégeage progressif des macro-radicaux, jusqu'à ce que ceux-ci ne puissent plus diffuser. Ils ne peuvent alors donner lieu à une réaction de terminaison qu'en se propageant par réaction avec des monomères jusqu'à atteindre un autre radical. La terminaison s'opère alors par ce qui est appelé « la diffusion de réaction ». [BAR98]

Du point de vue de la constante de terminaison k_t , voici ce que nous pouvons observer [BAR98, AND01] :

- tout d'abord une forte diminution de cette constante, due à l'effet de gel qui débute à très faible conversion ;
- puis lorsque la vitesse de polymérisation approche de son maximum, la terminaison devient contrôlée par la « diffusion de réaction » et un plateau est observé ; k_t est proportionnelle à k_p ;
- enfin, la perte de mobilité dans le milieu et l'approche de la vitrification entraînent une nouvelle diminution de k_t .

La constante de propagation k_p est peu influencée par les phénomènes de diffusion : elle reste constante jusqu'à ce que la mobilité dans le milieu diminue ; k_p diminue alors.

L'évolution de ces constantes est illustrée Figure 1-8, où figurent les valeurs de k_t et k_p pour le diméthacrylate de diéthylène glycol.

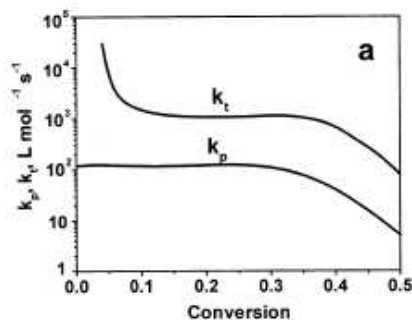


Figure 1-8 : Evolution des constantes k_p et k_t au cours de la polymérisation du diméthacrylate de diéthylène glycol à 30°C [AND01]

A.II.1.e. Paramètres influençant la polymérisation radicalaire

De nombreux facteurs jouent à la fois sur la cinétique de polymérisation et sur le taux de conversion atteint ; nous pouvons en particulier citer [AND01, AND98, BAR98, ESE11, RAO08] :

- les conditions de réaction (température, atmosphère inerte ou présence d'O₂, intensité lumineuse dans le cas d'une photo-polymérisation) ;
- l'épaisseur globale de l'échantillon et la profondeur de ce dernier à laquelle la cinétique est étudiée, dans le cas d'une photo-polymérisation ;
- la nature, la concentration et l'efficacité de l'amorceur ;
- la nature des monomères et oligomères (fonctionnalité, encombrement, interactions inter/intramoléculaires), de laquelle dépendent la viscosité du milieu et la flexibilité de la chaîne en croissance ;
- la réactivité des groupements fonctionnels portés par les monomères/oligomères ;
- la concentration des monomères/oligomères.

Intéressons-nous de plus près à l'influence de la température à laquelle est réalisée la polymérisation. Comme nous l'avons vu précédemment, elle joue un rôle crucial puisque lorsque la température de transition vitreuse du matériau (T_g) s'en approche, la cinétique ralentit fortement jusqu'à s'arrêter : c'est le phénomène de vitrification. Ye *et al.* [YE11] ont étudié le lien entre la température de polymérisation (T_{polym}) et la T_g de différents réseaux polyacrylate. Ils se sont basés sur l'hypothèse selon laquelle la polymérisation se poursuit tant qu'il existe des régions du système où la mobilité est suffisante : ainsi, plus les réseaux polymères sont hétérogènes, plus il existe au sein du matériau des zones de mobilité différente. Cette hétérogénéité est définie comme la largeur à mi-hauteur du pic de la tangente de l'angle de perte ($T_{g1/2}$), en analyse thermomécanique dynamique (DTMA). Ils ont par ailleurs aussi pris en compte l'influence de la structure des monomères considérés, via la température de transition vitreuse du polymère à conversion maximale (T_g^∞). Ye *et al.* [YE11] ont alors distingué deux cas de figure :

- Si $T_{polym} < T_g^\infty - T_{g1/2}$ alors $T_g \approx T_{polym} + T_{g1/2}$; la polymérisation est contrôlée par la diffusion.

- En revanche si $T_{polym} \geq T_g^\infty - T_{g1/2}$ alors $T_g \approx T_g^\infty$; la polymérisation est contrôlée de façon topologique, et est dominée par des limitations associées à la structure moléculaire ainsi que par T_g^∞ . Dans ce cas, il y a un volume libre plus important dans le réseau, ce qui permet d'une part d'augmenter la mobilité des segments polymères et d'autre part de réduire les limitations liées à la diffusion. De cette manière, la conversion maximale peut être atteinte.

Citons à présent, de façon non exhaustive, quelques exemples concernant l'influence des monomères et des oligomères sur la cinétique de polymérisation.

Priola *et al.* ^[PRI83] ont étudié l'effet de différents diluants réactifs sur la cinétique de photo-polymérisation de revêtements époxy-acrylate. Ils ont constaté que tous les diluants testés (mono, di et tri acrylates, et N-vinylpyrrolidone) augmentent la vitesse de conversion et le taux de conversion final. En particulier, plus la fonctionnalité du monomère est faible, plus il contribue à la flexibilité du réseau, ce qui augmente la vitesse de polymérisation. Dans le cas extrême de l'ajout d'un monomère monofonctionnel, une augmentation du taux de conversion final est observée, grâce à la diminution de la densité de réticulation et de la température de transition vitreuse du matériau. ^[COO03] Ali *et al.* ^[ALI94] ont quant à eux établi un lien, pour des diluants ayant la même fonctionnalité, entre leur réactivité et leur volume moléculaire : plus celui-ci est important, moins le diluant pourra diffuser et donc participer efficacement à la polymérisation.

En ce qui concerne l'oligomère, Cook *et al.* ^[COO03] ont mis en évidence l'importance de sa structure sur la formation du réseau, en étudiant une série de diméthacrylates variant par leur nombre de motifs éthylène glycol (cf. Figure 1-9).

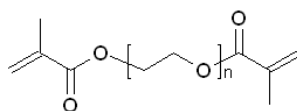


Figure 1-9 : Structure des diméthacrylates d'éthylène glycol étudiés par Cook et al. ^[COO03] ; n=1 : EGDMA ; n=2 : DEGDMA ; n=4 : TETDMA ; n=9 : NEGDMA

Plus le nombre de motifs est élevé, plus le réseau est souple, plus la vitesse d'augmentation de la T_g du matériau avec la conversion est lente. Le phénomène de vitrification est donc retardé et le taux de conversion maximal atteint est plus élevé (cf. Figure 1-10).

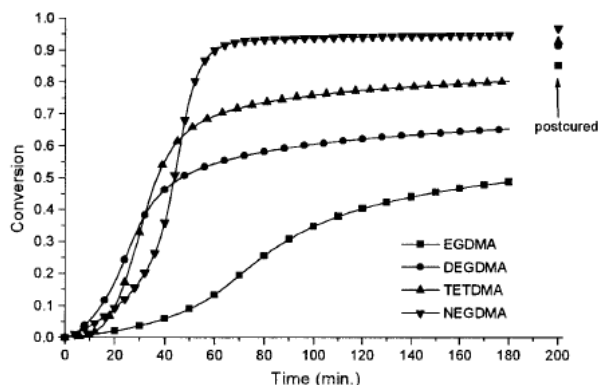


Figure 1-10 : Suivi par infra-rouge à transformée de Fourier de la cinétique de polymérisation à 60°C de différents diméthacrylates d'éthylène glycol^[CO003]

A.II.2. Propriétés des réseaux

Après avoir passé en revue les différents aspects de leur formation, intéressons-nous à présent aux propriétés des matériaux obtenus par polymérisation radicalaire de monomères multifonctionnels. Ces réseaux, hétérogènes par nature, possèdent des propriétés mécaniques qui dépendent à la fois de leur densité de réticulation et de la nature de leurs constituants.

A.II.2.a. Hétérogénéité des réseaux

Comme nous l'avons vu dans la partie traitant de leur formation (cf. § A.II.1.a.), les réseaux obtenus par polymérisation radicalaire se construisent par la formation de microgels, qui percolent. Ces matériaux ont donc un caractère fortement hétérogène dû à leur construction. A cela s'ajoute le fait que les oligomères peuvent être composés de segments rigides (par exemple de type isocyanate) et de segments

souples (par exemple des chaînes polyéther, polyol ou polyester) ; la polymérisation des fonctions acrylate contribue à la formation de domaines rigides. En fonction de la longueur et de la nature des segments souples, de leur proportion par rapport aux segments rigides, et suivant leur affinité relative, il peut y avoir séparation de phase. [LIN84] Barbeau *et al.* [BAR98, BAR99] l'ont très bien observé par microscopie électronique à transmission, dans le cas d'oligomères polyuréthane acrylate possédant des segments souples de type polyéther. Le diluant réactif s'incorpore en général dans la phase rigide et exacerbe ce phénomène. [NAB96a, WAN08] Il est par ailleurs possible d'observer, dans certains cas, la cristallisation des segments souples ; les cristallites agissent alors comme des nœuds de réticulation physique. [YU93] Tous ces phénomènes ont des répercussions sur les propriétés mécaniques (relaxation mécanique, module, propriétés à la rupture) [KAN98], sur la dureté et la flexibilité, sur la température de transition vitreuse [DAI91], ainsi que sur les propriétés optiques des matériaux considérés.

Du fait de leur hétérogénéité, les réseaux présentent une large distribution de microenvironnements, de mobilités, de temps de relaxation des segments polymères et de volume libre local. [LU01] Cela se traduit en analyse thermomécanique dynamique par une relaxation mécanique large ; le degré d'hétérogénéité est d'ailleurs souvent caractérisé par la mesure de la largeur à mi-hauteur de la tangente de l'angle de perte (δ). [KAN98, YE11]

Par ailleurs, en favorisant l'avancement de la réaction de polymérisation même à basse température [LU01], l'hétérogénéité permet d'obtenir, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, des matériaux dont la T_g est plus élevée que la température de polymérisation. [YE11]

A.II.2.b. Influence du taux de réticulation sur la T_g et sur les propriétés mécaniques

Nous avons déjà mentionné l'influence de la température de polymérisation sur la température de transition vitreuse T_g du matériau formé par polymérisation radicalaire. La T_g est aussi liée aux défauts du réseau (fins de chaînes, cyclisation,...)

et bien entendu à la densité de réticulation. [SCH97] En effet, au cours de la polymérisation, l'extension des chaînes et la formation de nœuds de réticulation diminuent la mobilité des segments de la chaîne polymère. [COO03] La T_g est donc dépendante de l'avancement de la polymérisation, autrement dit du taux de conversion. La relation entre ce dernier et la T_g a fait l'objet de nombreux travaux. [NAB94] Parmi les plus connus, citons ceux de Pascault et Williams [PAS02, PAS90], qui ont proposé une modification de l'équation de Di Benedetto s'appliquant aux polymères thermodurcissables, en se basant sur l'approche de Couchman :

$$\frac{(T_g - T_g^0)}{(T_g^\infty - T_g^0)} = \frac{\lambda x}{1 - (1 - \lambda)x} \quad \text{Équation 1-14}$$

avec $\lambda = \frac{\Delta C_p^\infty}{\Delta C_p^0}$ Équation 1-15

et x la conversion, T_g^0 et T_g^∞ les températures de transition vitreuse du système à conversion respectivement nulle et totale, ΔC_p^0 et ΔC_p^∞ la variation de la capacité calorifique isobare à T_g du système à conversion respectivement nulle et totale.

Remarquons que dans la littérature, la température de la relaxation mécanique en DTMA (T_α) est souvent assimilée à T_g . [KAN98, PAS02] Pascault *et al.* [PAS02] précisent que la valeur de T_α , qui est supérieure à celle de T_g , dépend de la fréquence f à laquelle est réalisée l'analyse DTMA. L'écart entre T_α et T_g augmente avec f , mais est inférieur à 20K lorsque cette dernière est inférieure à 10Hz.

En ce qui concerne les propriétés thermomécaniques, ajoutons que lorsque la densité de réticulation augmente, l'amplitude de la courbe de l'angle de perte, liée à l'amortissement, diminue. [NAB96b] La largeur de la relaxation mécanique dépend aussi du degré de réticulation, car l'hétérogénéité du milieu augmente avec celui-ci, mais aussi de la nature des constituants du réseau. Par ailleurs, en ce qui concerne le module élastique au plateau caoutchoutique, de nombreux auteurs le relient à la

densité de réticulation du matériau ^[KAN98, PRI83], et donc au taux de conversion. ^[COO03] Il existe plusieurs modèles complexes liant le module élastique au plateau caoutchoutique (E'_c) et la densité effective de réticulation (autrement dit ne prenant pas en compte les éventuelles cyclisations). ^[BAR98, NAB96b] Nous trouvons d'ailleurs souvent dans la littérature l'utilisation d'une équation liant E'_c à la densité de nœuds de réticulation, ν_c (en mol.g⁻¹), grandeur liée au taux de conversion ^[BAR00, KRO10, MOO12, RAO08, SCH97] :

$$\nu_c = \frac{E'_c}{3RT} \quad \text{Équation 1-16}$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin, La densité de nœuds de réticulation est liée à la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation effectifs M_c (en mol.g⁻¹), selon l'équation 1-17 :

$$\nu_c = \frac{\rho}{M_c} \quad \text{Équation 1-17}$$

avec ρ la densité du réseau (g.cm⁻³).

Toutefois, Kannurpatti *et al.* ^[KAN98] expliquent que ce modèle suppose en particulier un faible taux de réticulation. Krongauz *et al.* ^[KRO10] précisent d'ailleurs que cette expression n'est valide que pour des modules compris entre 2.10⁶ et 2.10⁸ Pa.

La Figure 1-11 illustre bien la dépendance des propriétés mécaniques déterminées par DTMA par rapport au taux de conversion, pour du bisGMA (bisphénol-A diglycidyl éther diméthacrylate) photo-polymérisé avec du *p*-xylylène bis-(*N,N*-diéthylthiocarbamate). ^[COO03] Ce dernier est un photo-amorceur de type iniferter grâce auquel aucun radical libre n'est piégé, par conséquent aucune post-polymérisation n'a lieu lorsque la température augmente au cours des DTMA. Nous constatons l'augmentation du module de conservation et de la T_α avec le taux de conversion, ainsi que l'élargissement et l'aplatissement de la relaxation mécanique.

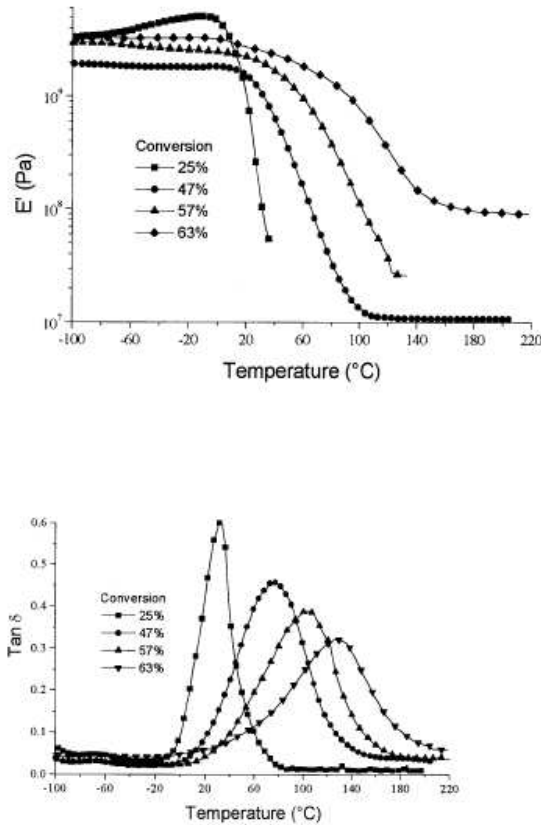


Figure 1-11 : Courbes de modules de conservation (E') et de tangente de l'angle de perte obtenues en DTMA (1Hz) pour du bis(GMA) photo-polymérisé à différents taux de conversion^[COO03]

A.II.2.c. Influence des constituants sur les propriétés mécaniques

Nous avons vu que la composition d'un revêtement photo-polymérisable comprend au moins un oligomère, un ou des monomère(s), ainsi qu'un système de photo-amorçage. En ce qui concerne ce dernier, nous avons déjà expliqué l'influence que sa concentration peut avoir sur les propriétés du matériau au paragraphe A.I.2.a. Ajoutons que les additifs éventuels peuvent aussi jouer un rôle de plastifiant. Nous allons dans ce paragraphe nous intéresser à l'influence des monomères et des oligomères sur les propriétés mécaniques du réseau. Tout d'abord, notons que la structure de ces constituants est capitale puisque des oligomères aliphatiques et des diluants réactifs monofonctionnels conduisent plutôt à des élastomères. En revanche, des oligomères ayant un squelette plus rigide et des monomères multifonctionnels

permettent d'obtenir des matériaux plus rigides et plus vitreux : des thermodurcissables. C'est en particulier ce dernier cas, concernant les revêtements, qui nous intéresse. Ainsi la structure des segments entre les nœuds de réticulation, autrement dit la nature du squelette des monomères et oligomères entre leurs fonctions réactives, a une influence sur la T_g du matériau.

De nombreux auteurs s'accordent à dire que le composant le plus important vis-à-vis des propriétés mécaniques et à la rupture est l'oligomère. ^[KIM96, KOS82, LIN84] Dai *et al.* ^[DAI91] ont montré que l'augmentation du taux de segments souples d'un oligomère polyuréthane acrylate diminue le module d'Young et la contrainte à la rupture mais augmente la déformation à la rupture du matériau polymérisé.

L'effet du diluant réactif sur les propriétés mécaniques dépend certes de sa structure et de sa fonctionnalité, mais aussi de la température de transition vitreuse (T_g) de son homopolymère. ^[NAB96a, PRI83, SPE85] Cette dernière a notamment une influence sur la relaxation mécanique du matériau. ^[NAB96a, SPE85] Concernant sa fonctionnalité, notons que l'ajout d'un diluant monofonctionnel a tendance à diminuer la densité de réticulation et donc le module élastique, alors qu'ajouter un diluant multifonctionnel a l'effet inverse. ^[KIM96, SPE85]

Dans leurs travaux, Wouters *et al.* ^[WOU04] ont observé une augmentation du module élastique et de la dureté mesurés par nano-indentation, lors de l'ajout de diacrylate d'hexanediol (HDDA ; cf. Figure 1-12) dans une matrice polyuréthane diacrylate aliphatique (cf. Tableau 1-1). Ils ont expliqué cela par la diminution de la masse molaire entre nœuds de réticulation (M_c), liée à la plus faible masse molaire de l'HDDA par rapport à la matrice alors que les deux composés ont la même fonctionnalité. Enfin selon Dai *et al.* ^[DAI91], l'ajout de diluants réactifs améliore les propriétés à la rupture.

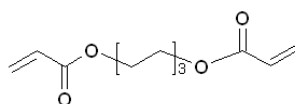


Figure 1-12 : Structure du diacrylate d'hexanediol (HDDA)

HDDA (g)	Résine uréthane acrylate (g)	% HDDA	Module (GPa)	Dureté (MPa)
0	7,5	0	2,47	61,9
0,4	7,1	5	2,82	68,8
0,8	6,8	10	3,36	79,1
1,5	6	20	4,38	97,9
2,5	5	33	5,32	111,3
3,8	3,8	50	6,46	133,5
5,6	1,9	75	7,7	153,6

Tableau 1-1 : Récapitulatif de la composition de la matrice polymère ainsi que du module et de la dureté mesurés par nano-indentation, pour les matériaux photo-polymérisés testés par Wouters et al. [WOU04] ; adapté de [WOU04]

Kannurpatti *et al.* [KAN98] ont quant à eux mis en évidence l'influence du taux d'agent de réticulation et de la nature de celui-ci sur la T_g de systèmes (méth)acrylate (par DTMA ; il s'agit donc plutôt de T_a). Ils ont étudié deux systèmes, contenant chacun un monomère monofonctionnel et un difonctionnel : 1°) méthacrylate de *n*-octyle (OcMA) et diméthacrylate de diéthylène glycol (DEGDMA) ; 2°) OcMA et diméthacrylate de poly(éthylène glycol 600) (PEG600DMA).

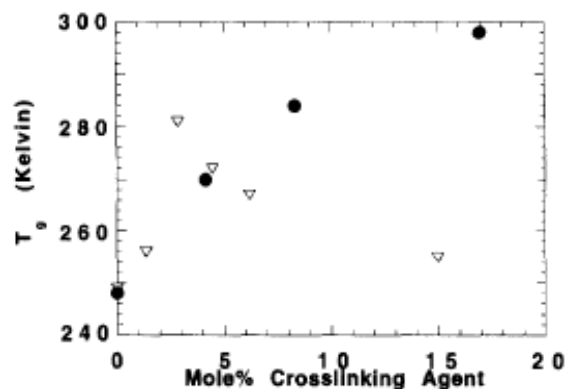


Figure 1-13 : Evolution de la T_g de matériaux photo-polymérisés, avec le taux d'agent de réticulation ; ● : OcMA et DEGDMA ; ▽ : OcMA et PEG600DMA [KAN98]

Comme nous pouvons le constater Figure 1-13, la T_g augmente certes avec le taux d'agent de réticulation (système n°1, système n°2 jusqu'à 3% molaire). Mais lorsque cet agent a une structure très différente de celle du monomère, un effet de « copolymérisation » peut survenir à partir d'un certain taux d'incorporation : la composition du système est modifiée de façon importante, et cette dérive de composition peut entraîner une séparation de phases. Les auteurs parlent donc de deux effets jouant sur la T_g , celui de « copolymérisation » et « l'effet de réticulation ».

B. Les revêtements organiques de protection

Nous allons dans cette partie nous intéresser à la résistance des revêtements organiques aux endommagements. Précisons que nous n'allons pas traiter du cas des matériaux présentant la capacité de s'auto-réparer [LUC08, SOT11], car cette thématique ne rentre pas dans le cadre de nos travaux. Dans un premier temps, nous allons discuter de la résistance aux endommagements. Puis, nous nous intéresserons à la stratégie la plus couramment employée dans la littérature pour améliorer les propriétés de protection des revêtements : l'ajout de nano-charges.

B.I. La résistance des revêtements aux endommagements

Après avoir mis en évidence la multitude de facteurs pouvant influencer sur la résistance aux endommagements des matériaux, nous passerons en revue différents types de techniques permettant d'appréhender celle-ci. Rappelons que dans le cadre de nos travaux, nous nous concentrons sur les endommagements de type mécanique pouvant avoir lieu au cours de la vie des revêtements.

B.I.1. Les facteurs influençant sa détermination

Différents facteurs, liés aux méthodes de mesure ou liés intrinsèquement au matériau polymère, peuvent avoir une influence sur la réponse de ce dernier aux endommagements.

B.I.1.a. Les propriétés des matériaux polymères

Les matériaux polymères ont un comportement dit viscoélastique/viscoplastique ; cela signifie que leur réponse à une sollicitation (déformation ou contrainte) dépend de plusieurs paramètres que nous allons passer en revue.

Tout d'abord, citons la température. En effet, pour les polymères sous forme amorphe, il existe une température « interface » entre deux états : la température de transition vitreuse (T_g). Lorsque la température est suffisamment inférieure à la T_g du matériau, celui-ci est à l'état vitreux : ses chaînes sont immobiles, son module est très élevé (de l'ordre du giga Pascal) et il peut être cassant comme du verre. Lorsque la température est suffisamment supérieure à la T_g , le matériau est à l'état caoutchoutique : ses chaînes sont mobiles, son module est plus faible. Dans le cas des réseaux, aucun écoulement n'est observé et le terme de solide caoutchoutique est employé. Enfin, si la température se situe dans la zone de transition vitreuse, certaines chaînes polymères acquièrent progressivement de la mobilité ; les propriétés du matériau sont alors susceptibles de varier de façon importante. Nous comprenons donc que la réponse d'un matériau polymère dépend de la température à laquelle il est sollicité, puisque son état est lié à celle-ci.

Par ailleurs, cette réponse n'est pas entièrement instantanée. Par exemple, suite à une déformation, les matériaux polymères recouvrent en partie leur forme initiale. Cette recouvrance, dite élastique, est dépendante de la température, mais aussi du laps de temps écoulé entre la sollicitation et l'observation de la résultante.

La réponse d'un matériau polymère à une sollicitation dépend aussi de la vitesse d'application de cette dernière, puisqu'elle conditionne le temps accordé au matériau pour s'en accommoder.

Enfin, la réponse d'un matériau polymère est aussi dépendante de l'amplitude de la sollicitation. Notons la Figure 1-14, qui représente une courbe contrainte / déformation ayant été obtenue à partir d'un essai de compression uni-axiale (application d'une déformation) pour du PMMA ; différents comportements sont observés :

- Entre 0 et A, le comportement du matériau est élastiquement linéaire, aucune déformation résiduelle n'est observée après le déchargement.
- Entre A et B, son comportement est élastique non-linéaire (anélastique) ; comme précédemment, le déchargement ne laisse aucune déformation résiduelle.
- Enfin entre B et C, le matériau a un comportement plastique ; une déformation résiduelle subsiste après le déchargement.

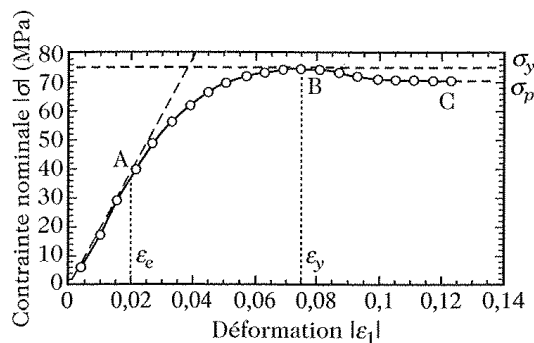


Figure 1-14 : Schématisation d'une courbe contrainte/déformation pour du PMMA, en compression uni-axiale ^[HAL08]

B.I.1.b. Les paramètres techniques

Différents paramètres liés à la technique utilisée ont une grande influence sur les résultats obtenus lors des tests d'endommagement. Il est nécessaire de les prendre en compte lors d'études comparatives ou de reproductibilité.

Dans un premier temps, citons les paramètres matériels, liés aux appareillages ou aux techniques permettant de mesurer la déformation, liés à la présence éventuelle de vibrations,... L'outil utilisé pour la déformation (indenteur, pendule,...) a aussi une forte influence, de par sa géométrie, ses dimensions, le matériau qui le compose, son état de surface (rugosité, usure), éventuellement sa masse, la nature du contact avec l'échantillon... Notons que dans le cas des indenteurs, leur angle d'attaque détermine la contrainte imposée à l'échantillon ; certains d'entre eux imposent une

contrainte fixe (par exemple les cônes), et pour d'autres la contrainte augmente avec la profondeur de pénétration (c'est le cas des sphères et des cylindres). [BRI96a]

Les conditions de réalisation des tests ont aussi une grande importance : la vitesse d'application de la déformation, les conditions de température, d'humidité, de lubrification... Et bien entendu l'opérateur !

Enfin, de nombreux paramètres liés à l'échantillon en lui-même sont cruciaux : son épaisseur, son état de surface, son homogénéité, son orientation,... Dans le cas des revêtements, qui sont en général de faible épaisseur, se pose par ailleurs la question de savoir si c'est leur résistance intrinsèque aux endommagements qui est mesurée, ou celle de l'ensemble revêtement/substrat ? L'adhésion entre ces deux derniers peut aussi, dans le cadre de certaines techniques (notamment de résistance à la rayure [FIN65]), avoir une influence.

B.I.2. Comment déterminer la résistance à l'endommagement ?

De nombreux auteurs qui étudient des revêtements s'intéressent à la dureté de ces derniers ; il est notamment fréquent de les voir faire le lien entre celle-ci et la résistance à l'indentation, à la rayure et à l'abrasion. [SAL09, SAN05, SCH97, YAH13] Nous allons nous intéresser dans un premier temps aux techniques de mesure de la dureté. Puis, nous présenterons deux techniques de détermination de la résistance aux endommagements, plus précisément à la rayure et à l'indentation. Nous allons pouvoir nous rendre compte que celles-ci et la dureté sont à la fois étroitement liées entre elles, et liées aux propriétés intrinsèques du matériau.

B.I.2.a. La mesure de la dureté

La dureté est communément définie comme la résistance d'un matériau à une déformation locale causée par une force extérieure [FIN65, WIL11a] ; elle est souvent associée à la rigidité du matériau. [SAT80, STR99] Il existe une multitude de techniques permettant de la déterminer, mais il n'y a aucune harmonisation en ce qui concerne son expression : il peut s'agir d'une force, d'une énergie, d'une quantité de matériel abrasé ou encore d'une unité arbitraire correspondant à une échelle particulière (comme c'est le cas pour la dureté « crayon »). [FIN65] En effet, certaines de ces

techniques se basent sur la capacité d'amortissement d'un pendule (par exemple la dureté Persoz), d'autres s'appuient sur la résistance aux endommagements des matériaux, en particulier la résistance à la rayure (la dureté « crayon » par exemple) ou à la pénétration d'un indenteur dans le matériau (citons notamment la dureté Shore). Les différentes techniques de détermination de la dureté ne sollicitent donc pas le matériau de la même manière, ne mettent pas en jeu les mêmes propriétés intrinsèques du matériau (le module élastique, la contrainte d'écoulement, la capacité de se rigidifier sous contrainte,... [BAL11]). C'est pourquoi la classification de matériaux selon leur dureté dépend de la technique employée.

B.I.2.b. La résistance à la rayure

Il existe différents types de tests de résistance à la rayure : les tests dits de « scratch » (micro- ou nano-), ceux mettant en jeu un scléromètre pendulaire (permettant de mesurer une dureté dite dynamique [BRI03]) et enfin les tests d'abrasion, qui peuvent être assimilés à des tests de rayure. [BRI96a] Toutefois nous ne nous intéresserons dans ce paragraphe qu'aux tests de micro- ou nano-scratch, qui permettent une étude plus approfondie des propriétés des matériaux. Ces tests sont souvent utilisés dans la littérature pour analyser et comparer des revêtements. Ils consistent à réaliser, à la surface d'un échantillon se déplaçant à vitesse constante, une rayure à l'aide d'un indenteur de géométrie définie exerçant une charge croissante ou constante. Les appareillages modernes permettent de suivre la profondeur indentée voire même le coefficient de frottement en temps réel, ainsi que la profondeur résiduelle après recouvrance. Ils peuvent être associés à un microscope optique, à un MEB (microscope électronique à balayage), ou encore à un dispositif AFM (microscopie à force atomique) afin d'observer la rayure ainsi que la présence éventuelle de craquelures, leur forme et la charge à laquelle la première d'entre elles apparaît (charge critique).

La Figure 1-15 présente le type de graphique pouvant être obtenu suite à un test de micro-scratch ; les profondeurs indentées et résiduelles, ainsi que l'image obtenue par microscope optique de la rayure, sont représentées en fonction de la longueur de celle-ci.

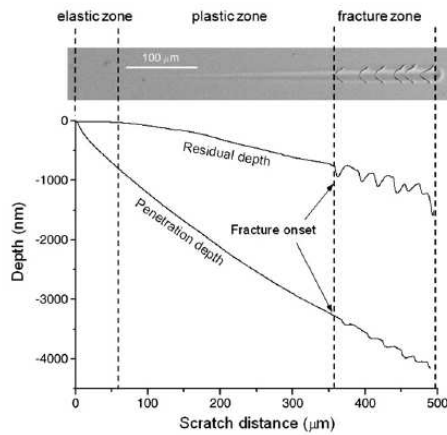


Figure 1-15 : Résultats obtenus après un test de micro-scratch [CAR11]

Etudions de plus près ce qui se passe au cours du test de scratch : lors de la réalisation de la rayure, il y a frottement entre l'indenteur et le matériau ; il en résulte un phénomène de friction. Le matériau est repoussé sur les côtés lors du passage de l'indenteur et une contrainte compressive importante est générée sous et à l'avant de l'indenteur (cf. Figure 1-16). A l'arrière de l'indenteur, où le matériau est sollicité en traction, des contraintes élastiques se développent. [BRI03, JAR03]

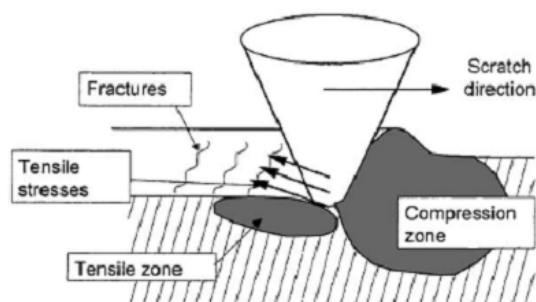


Figure 1-16 : Schématisation des contraintes développées lors de la rayure [JAR03]

Notons que contrairement au test d'indentation, la déformation n'est pas symétrique et l'indenteur n'est pas supporté par l'échantillon de façon homogène sur toute leur surface de contact lors du test de scratch. Si le matériau est parfaitement plastique,

il n'y a pas de recouvrance après la déformation et donc l'indenteur n'est pas supporté au niveau de sa partie arrière. En revanche si le matériau est élastique ou viscoélastique, il existe un appui partiel, qui dépend de la vitesse de rayure et du taux de recouvrance élastique. [BRI96a, SIN06]

Différents types d'endommagement peuvent se produire lors de la rayure, par ordre de sévérité croissante : déformation élastique à recouvrance totale, déformation viscoélastique dépendante du temps, déformation de type plastique telle que la formation d'un sillon permanent, la formation de craquelures par rupture ductile/fragile ou simplement fragile, voire même des déformations plus sévères engendrant la formation de rubans de matériau ou des débris. Pour les revêtements, il peut aussi y avoir rupture à l'interface avec le substrat. [CAR11]

En ce qui concerne l'apparition de craquelures, précisons que la charge à laquelle apparaît la première craquelure, appelée « charge critique », dépend de l'indenteur. Par ailleurs, l'augmentation de la charge appliquée accroît la densité de craquelures. [LEU88]

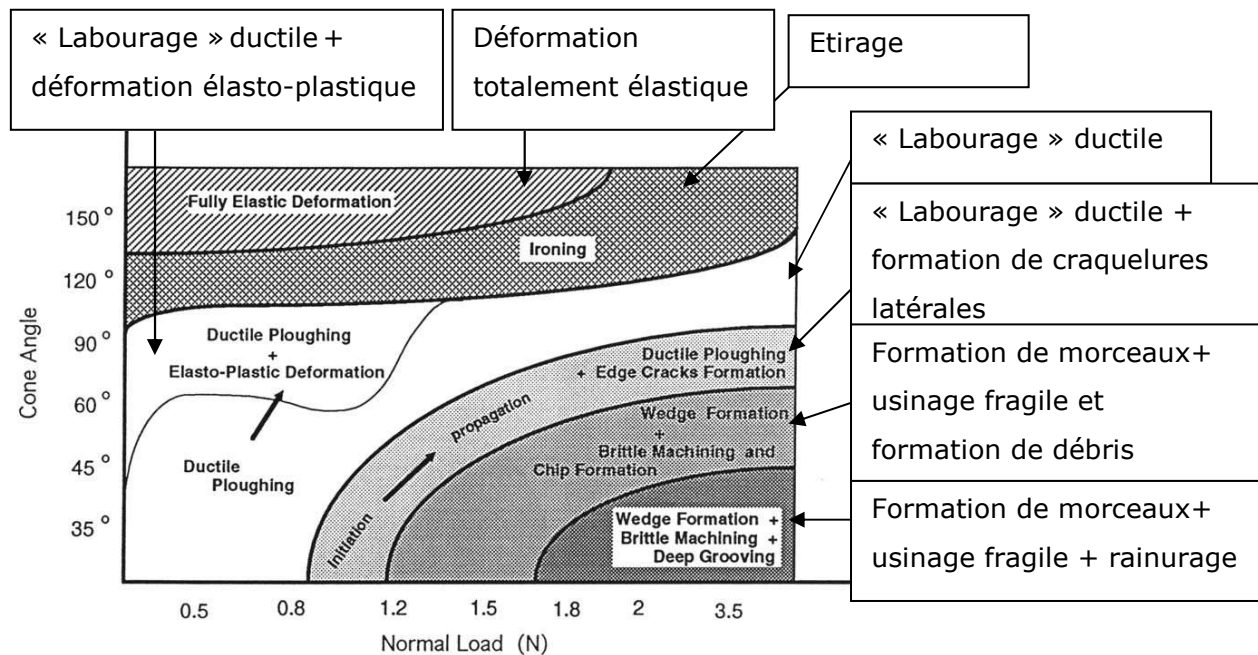


Figure 1-17 : Cartographie des déformations du PC pour des tests de scratch réalisés à température ambiante, avec un indenteur conique se déplaçant à la vitesse de $0,0026\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$; adapté de [BRI96b]

Briscoe *et al.* [BRI96a, BRI96b] ont établi la cartographie de déformation de plusieurs polymères, représentant pour une vitesse de rayure donnée les différents domaines de déformation en fonction de la charge normale et de l'angle du cône de l'indenteur ; l'exemple du polycarbonate (PC) est donné Figure 1-17. Sun *et al.* [SUN05] ont quant à eux mis en évidence l'influence de la vitesse de rayure sur l'endommagement du PMMA : le sillon généré lors de la rayure est d'autant plus large que la vitesse est faible, ce qui est dû au caractère viscoélastique du matériau.

Après la réalisation de la rayure, les matériaux polymères recouvrent en partie leur forme initiale ; ce phénomène de recouvrance élastique (R_e , en %) est quantifié de la manière suivante :

$$R_e = \frac{(P_d - R_d)}{P_d} \times 100 \quad \text{Équation 1-18}$$

avec P_d la profondeur indentée et R_d la profondeur résiduelle de la rayure.

La recouvrance est généralement faible dans le sens de la largeur de la rayure, en revanche elle est notable en profondeur. [KRU03, SIN06] Ce phénomène est dépendant du temps, Caro *et al.* [CAR11] ont d'ailleurs mis en évidence des différences significatives de profondeur résiduelle entre l'échantillon venant d'être rayé et l'échantillon après plusieurs heures, ce qui est dû à la recouvrance viscoélastique à long terme des matériaux polymères.

Il est par ailleurs possible, à partir d'un test de scratch effectué à charge constante, de calculer une valeur de dureté (la dureté « scratch », H_s), souvent utilisée comme un indicateur de résistance à la rayure [YAH13] et définie de la manière suivante [BRI96a, BRI96b, WIL11b] :

$$H_s = \frac{W}{A_s} = q \frac{4W}{\pi.D^2} \quad \text{Équation 1-19}$$

avec A_s la projection de la surface de contact entre le matériau et l'indenteur dans la direction de la rayure, W la charge normale appliquée sur l'indenteur, D la largeur de

la rayure après recouvrance, q un paramètre qui varie suivant le matériau testé et sa façon de supporter l'indenteur ($q \approx 2$ pour les matériaux plastiques rigides, $q > 1$ pour les matériaux viscoélastiques plastiques). La détermination expérimentale de q n'est pas aisée et aucune valeur n'est disponible dans la littérature ^[SIN06], c'est pourquoi de nombreux auteurs prennent des valeurs arbitraires.

Il est aussi possible de définir une dureté tangentielle H_t (ou de labourage) définie comme suit ^[BRI03, WON11] :

$$H_t = \frac{F_s}{A_s} \quad \text{Équation 1-20}$$

où F_s est la force de friction et A_s la projection de la surface de contact entre le matériau et l'indenteur dans la direction de la rayure. Elle correspond à la réponse du matériau à la déformation provoquée par le mouvement de l'indenteur, dans la direction tangentielle à ce mouvement.

Remarquons que H_s et H_t sont calculées à partir d'une aire A_s qui est d'autant plus importante que l'indenteur pénètre profondément dans le matériau. Autrement dit la dureté déterminée à partir d'un test de scratch n'est pas indépendante de la profondeur indentée ^[BRI03] ; plus cette dernière est faible, plus le matériau est dur. Toutefois, cela ne veut pas pour autant dire que le matériau est résistant à la rayure, car il est aussi nécessaire de prendre en compte l'existence éventuelle de craquelures. Ajoutons que ces duretés sont liées à l'élongation à la rupture ainsi qu'au module élastique du matériau. ^[WON11] Nous constatons cependant que leur mesure n'est pas évidente, car il faut pour cela être capable de déterminer l'aire intervenant dans les équations, ce qui peut être biaisé par le phénomène de recouvrance élastique.

Ainsi, les tests de scratch permettent d'étudier la résistance à la rayure d'un matériau à travers les profondeurs indentée et résiduelle, sa recouvrance élastique, les modes d'endommagement, la formation de craquelures,... Bien entendu, un revêtement de protection est efficace s'il évite tout endommagement de son substrat. Mais en général l'aspect esthétique entre aussi en considération, et c'est en

particulier le cas pour les pièces optiques : les éventuelles rayures à la surface du revêtement ne doivent pas être visibles, et encore moins les craquelures ! Dans ce contexte, la recouvrance élastique du matériau est très importante, puisqu'elle permet d'atténuer la visibilité des rayures, voire de les faire disparaître si aucun autre endommagement n'a eu lieu.

Toutefois, la réponse d'un matériau polymère au test de scratch est très complexe ; les mécanismes de déformation et de fracture dépendent des propriétés viscoélastiques et viscoplastiques du matériau (module élastique, limite d'élasticité, coefficient de Poisson, densité de réticulation) ^[WON11], ainsi que des paramètres et des conditions d'expérimentation, comme nous l'avons vu précédemment et au paragraphe B.I.1. ^[BRI03, CAR11, YAH13] Xiang *et al.* ^[XIA01] ont notamment expliqué que la résistance à la traction (« tensile strength ») du matériau joue un rôle clé dans le type de déformation pouvant être observé : simple déformation plastique ou endommagement fragile. D'ailleurs, la transition entre le comportement ductile et le comportement fragile régit quant à elle l'apparition des craquelures. Ajoutons d'autre part que les propriétés de surface d'un matériau peuvent être différentes de celles intrinsèques au matériau. ^[WON11]

Afin d'améliorer la résistance à la rayure, certains auteurs proposent d'augmenter la densité de réticulation, ce qui est supposé augmenter la limite d'élasticité du réseau, retarder la transition ductile/fragile et améliorer la résistance à la déformation plastique. ^[LOR06] Seubert *et al.* ^[SEU10] ainsi que Xiang *et al.* ^[XIA01] font cependant remarquer que cela entraîne aussi une augmentation du caractère fragile du matériau. Lörinczová *et al.* ^[LOR06] préconisent d'ajouter une charge inorganique (dans leur cas de la nano-silice) ou un agent de glissement, afin de retarder la transition ductile/fragile de revêtements polyester acrylate photo-polymérisables.

B.I.2.c. La résistance à l'indentation

La technique d'indentation consiste à appliquer une charge en un point à la surface du matériau à l'aide d'un indenteur de géométrie donnée, et à mesurer l'empreinte résiduelle laissée par ce dernier après son retrait. Bien entendu, plus elle est petite, plus le matériau est résistant aux endommagements de type poinçonnage ou impact.

Suivant la valeur de la charge maximale appliquée, le test est dit de nano- ou de micro-indentation.

Il existe différents types d'indenteurs : les coniques (par exemple le Rockwell), les pyramidaux (à base carrée : Vickers, ou à base triangulaire : Berkovitch), les sphériques (par exemple le Brinell). Notons que l'inconvénient majeur de ces derniers réside dans la difficulté d'obtenir une géométrie sphérique précise, ce qui peut conduire à des erreurs dans les résultats. ^[PHA98] Les indenteurs de type Berkovitch sont très utilisés dans la littérature.

Grâce aux tests d'indentation, il est possible de déterminer une certaine résistance à l'endommagement d'un matériau, par l'étude des profondeurs indentée et résiduelle, de la recouvrance élastique, de l'apparition de craquelures. Toutefois, ces tests peuvent aussi permettre de calculer la dureté ainsi que le module élastique du matériau ^[BAR98, CSM02, SOL02] ; nous constatons donc qu'il existe un lien entre des grandeurs et la résistance à l'indentation du matériau. C'est cet aspect que nous allons développer dans ce paragraphe.

Dans le cas des matériaux polymères, la mesure de l'empreinte résiduelle n'est pas évidente à cause du phénomène de recouvrance élastique. D'une part elle est dépendante du laps de temps écoulé entre l'indentation et l'observation, d'autre part la définition de l'empreinte est moins nette que pour les métaux, ce qui requiert une technique d'observation ultra-précise. C'est pourquoi pour les matériaux polymères, des tests d'indentation en cycles de charge et décharge sont effectués ; la Figure 1-18 présente l'allure des courbes obtenues lors d'un tel type de test. Au cours de ces cycles, la charge appliquée ainsi que la profondeur indentée sont mesurées en continu, ce qui permet de déterminer la dureté ainsi que le module élastique du matériau. Il convient toutefois de prendre garde aux phénomènes d'enfoncement et de pile-up (remontée de matière sur les bords de l'empreinte), qui peuvent conduire à une sous- ou une surestimation de l'aire de contact et donc fausser les valeurs calculées.

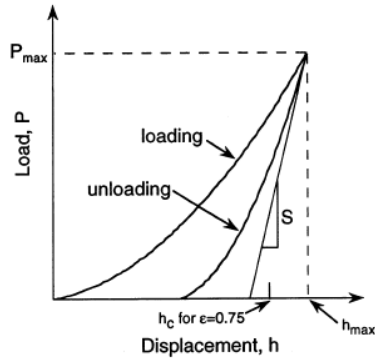


Figure 1-18 : Exemple de courbes de charge et de décharge obtenues lors d'un test d'indentation ^[PHA98]

La méthode d'analyse d'Oliver et Pharr ^[PHA98] est utilisée par un grand nombre d'auteurs. Selon cette méthode, la dureté normale H_n se calcule ainsi :

$$H_n = \frac{P_{\max}}{A_{s\max}} \quad \text{Équation 1-21}$$

avec P_{\max} la charge maximale et $A_{s\max}$ la projection de l'aire de contact à cette charge. Il existe une relation $A_{s\max} = g(h_c)$, où g est une fonction qui dépend de l'indenteur et h_c est la profondeur de contact. Cette dernière, explicitée Figure 1-19, est alors définie comme suit :

$$h_c = h_{\max} - e \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{Équation 1-22}$$

avec h_{\max} la profondeur indentée maximale et e une constante dépendante de la géométrie de l'indenteur.

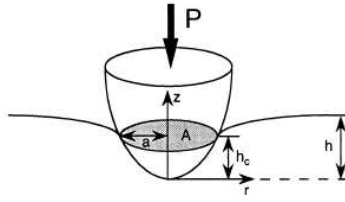


Figure 1-19 : Illustration explicitant h_c et A_{smax} (notée A sur le schéma) lors de l'indentation ^[PHA98]

La raideur de décharge S correspond à la pente de la courbe de décharge à son début :

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} \quad \text{Équation 1-23}$$

Nous remarquons que par définition, S est liée à la recouvrance élastique du matériau.

Précisons qu'en dehors de ce formalisme, une autre dureté peut être calculée : la dureté Martens (ou Universelle) notée H_u :

$$H_u = \frac{P_{max}}{A_c} \quad \text{Équation 1-24}$$

avec A_c l'aire de contact à P_{max} . ^[BAR98]

De la même manière que dans le cas des tests de scratch, la dureté déterminée par indentation est inversement proportionnelle à l'aire indentée et donc à la profondeur de pénétration de l'indenteur dans le matériau.

Le module élastique effectif E'_{eff} est quant à lui calculé de la manière suivante :

$$E'_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_{s\max}}} \quad \text{Équation 1-25}$$

où β est une constante géométrique dépendante de l'indenteur. Ce calcul repose sur l'admission commune de l'hypothèse selon laquelle au début de la décharge, le comportement mécanique enregistré est essentiellement dû à la relaxation élastique du matériau. ^[BAR98] Le module élastique effectif prend en compte la déformation élastique à la fois de l'échantillon et de l'indenteur. Il est possible de calculer le module élastique (E') de l'échantillon grâce à la relation suivante :

$$\frac{1}{E'_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E'} + \frac{1-\nu_i^2}{E'_i} \quad \text{Équation 1-26}$$

avec ν et ν_i les coefficients de Poisson de l'échantillon et de l'indenteur respectivement, et E'_i le module élastique de ce dernier. Dans le cas d'un indenteur en diamant, $E'_i = 1141\text{GPa}$ et $\nu_i = 0,07$. ^[SOL02]

Nous remarquons qu' E'_{eff} , et par conséquent E' , sont à la fois liés à $A_{s\max}$, donc à la profondeur indentée, et à S , donc à la recouvrance élastique.

Dans le cas d'un revêtement déposé sur un substrat, et si une large gamme de charges est utilisée, E' et H_n sont des valeurs apparentes combinant les propriétés mécaniques du revêtement et du substrat. Pour de très faibles profondeurs d'indentation, E' et H_n correspondent au module élastique et à la dureté du revêtement seul. Pour des profondeurs indentées importantes, E' et H_n correspondent au module et à la dureté du substrat. ^[SOL02] De la même manière, Barbeau ^[BAR98] nous fait remarquer que la dureté n'est pas totalement indépendante de la profondeur indentée, il est donc nécessaire de déterminer la charge maximale pouvant être appliquée. Celle-ci doit être telle que la dureté ne varie plus avec la

profondeur et que la profondeur indentée soit la plus petite possible. Il est généralement recommandé que cette dernière soit inférieure au dixième de l'épaisseur du revêtement [BAR98, CAR11, FIN65, ROC03] afin que la mesure ne soit pas perturbée par la présence du substrat. Mais dans le cas des polymères, ce critère est trop sévère et une profondeur d'indentation allant jusqu'à ¼ de l'épaisseur du film est considérée comme acceptable. [BAR98]

D'un point de vue expérimental, Barbeau [BAR98] a observé la bonne corrélation des valeurs de module mesurées par traction et par nano-indentation, pour des films polyacrylate. Il a aussi pu vérifier une relation du type $H_u = aE^b$ pour ces mêmes films, E' étant le module mesuré par nano-indentation, a et b des constantes. Cela suggère qu'une augmentation de la dureté passe par une augmentation du module, ce qui a d'ailleurs été constaté dans la littérature pour une série de polyéthylènes. [BAL11] D'autre part, certains auteurs font un lien entre le rapport H_n/E' et la recouvrance élastique en profondeur [BAL11], ou encore ont établi une analogie entre le test d'indentation classique (sans cycle de charge et décharge) et le test de fluage. [BAL11, FIN65]

Briscoe *et al.* [BRI96c] ont quant à eux étudié la corrélation entre les valeurs de dureté mesurées par indentation et celles mesurées en scratch pour du PMMA, avec différents indenteurs coniques, et calculées pour des temps de charge identiques. Ce temps caractéristique est défini en scratch (effectué à charge constante) comme le temps nécessaire à l'indenteur pour parcourir une distance égale à la largeur de la rayure. En indentation, ce temps est défini comme la durée écoulée entre le contact initial matériau-indenteur et le moment où ce dernier atteint la profondeur maximale d'indentation. Précisons que les expérimentations d'indentation ne font pas appel à des cycles de charge et décharge ; la dureté est calculée à l'aide de l'Equation 1-21. Ils ont observé une bonne corrélation dans le cas d'indenteurs coniques d'angle large (120° et 150°), et une corrélation moins satisfaisante pour des angles plus faibles (60°, 90°) (cf. Figure 1-20). Dans ces derniers cas, les auteurs supposent que le matériau ne supporte peut être plus suffisamment l'indenteur au niveau de sa partie arrière et que par conséquent, il serait nécessaire d'utiliser une aire de contact et un temps de charge différents.

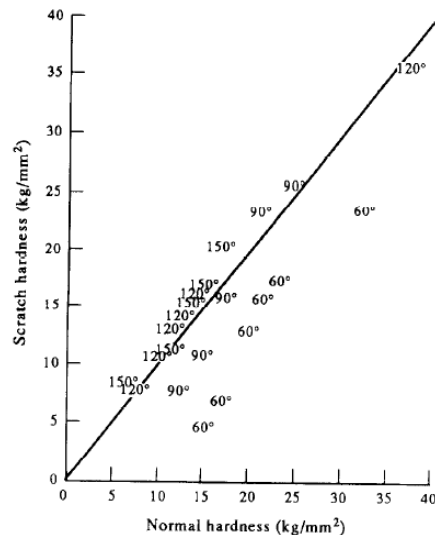


Figure 1-20 : Corrélation entre la dureté normale (abscisses) et la dureté scratch (ordonnées) pour des temps de charge identiques et pour différents angles de cône ; adapté de [BRI96c]

B.II. Les revêtements de protection dans la littérature

Nous allons dans ce paragraphe nous intéresser aux revêtements de type organique résistants aux endommagements, et en particulier constater que cette propriété est souvent améliorée par l'ajout de nano-charges.

B.II.1. Limitation des systèmes traditionnels

Dans la littérature, peu de travaux portent sur le développement de revêtements 100% organiques hautement résistants aux endommagements. Plusieurs auteurs relient la dureté à la densité de réticulation. [ALI94, JIA09] Or comme nous l'avons déjà vu, la densité de réticulation présente une valeur limite, liée à la nature du système. Il est toutefois possible de l'augmenter artificiellement grâce à l'utilisation d'oligomères possédant des segments souples capables de cristalliser. Comme l'indiquent Dai *et al.* [DAI91], les zones cristallines jouent alors un rôle similaire à celui des nœuds de réticulation. Mais cela peut nuire aux propriétés optiques et à la transparence du matériau.

Ainsi, bien que la photo-polymérisation conduise à des revêtements ayant une résistance à la rayure et à l'abrasion élevée ^[SAL09], les performances atteintes sont limitées et souvent insatisfaisantes. C'est pourquoi les nano-composites organiques/inorganiques sont de plus en plus étudiés et développés.

B.II.2. Introduction de nano-charges dans les revêtements

L'ajout de nano-charges dans des matrices polymères est très fréquent, pour des applications dans de nombreux domaines et notamment celui des revêtements. ^[BAU07a] Les nano-composites obtenus combinent les propriétés de la matrice (flexibilité, ductilité, adhésion au substrat,...) et celles des charges (dureté, résistance à la rayure et à l'abrasion, perméabilité aux gaz, stabilité thermique, propriétés optiques, électriques,...). ^[BAU07a, CHO05a] Nous allons nous intéresser, dans les paragraphes suivants, aux problématiques liées à la mise au point des nano-composites.

B.II.2.a. Pourquoi utiliser des nano-charges ?

Seubert *et al.* ^[SEU10] présentent l'incorporation de nanoparticules dans un revêtement polymère comme une stratégie pour augmenter la résistance à la rayure. Cela permet aussi d'augmenter le module du matériau. ^[WON11] En effet, les nanoparticules agissent comme des renforts grâce à leur cœur dur et comme des nœuds de réticulation si elles sont liées à la matrice. Or, ainsi que nous l'avons vu précédemment, l'augmentation de la densité de réticulation et du module sont aussi liées à la dureté et à la résistance aux endommagements.

Nous pouvons alors nous demander pourquoi préférer des charges de taille nanométrique plutôt que micrométrique ? Tout d'abord, l'utilisation de particules micrométriques conduit, même à de très faibles taux de charge, à une perte de transparence, ce qui ne saurait convenir dans le cas de revêtements destinés à protéger des pièces optiques. De plus, dans le cas de revêtements photo-polymérisables, la présence de microparticules nuit à la bonne pénétration du rayonnement UV dans le milieu et donc à la polymérisation ; les nanoparticules limitent cet effet. Enfin, l'efficacité des microparticules peut s'avérer moindre en

comparaison avec celle des nano-charges, ainsi que le précisent Bauer *et al.* [BAU03] concernant la résistance à l'abrasion.

B.II.2.b. La problématique du taux de charge

Afin que les propriétés du nano-composite soient optimales, la dispersion des charges dans la matrice doit être homogène. Or de façon générale, les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer à cause de leur grande énergie de surface ; leur caractère hydrophile accentue d'autant plus ce comportement au sein d'une matrice polymère. L'agglomération des nano-charges peut conduire à une séparation de phase et rendre le revêtement opaque. De plus, elle favorise l'augmentation de la viscosité du milieu, et ce dès de faibles taux de charge. C'est pourquoi il est souvent nécessaire de modifier la surface de ces particules, ce qui évite leur agglomération, favorise la compatibilisation avec la matrice polymère, et permet d'atteindre des taux d'incorporation plus élevés. Il convient de préciser qu'il existe malgré tout toujours une valeur limite du taux de charge, au-delà de laquelle les particules s'agglomèrent du fait de leur trop grande concentration.

Par ailleurs dans le cas de revêtements photo-polymérisables, l'éventuelle absorption du rayonnement UV par les nano-charges limite aussi leur taux d'incorporation, puisque cela peut être à l'origine d'une polymérisation moins efficace.

B.II.2.c. La modification de surface des nanoparticules

La surface des nano-charges est modifiée par greffage d'espèces hydrophiles ou hydrophobes. Dans la majeure partie des cas rencontrés dans la littérature, les agents de modification sont des molécules capables de se lier à la surface des nanoparticules et portant une fonction réactive permettant la copolymérisation avec la matrice organique. Les trialkoxysilane modifiés (méth)acrylate (cf. Figure 1-21a) ou vinyle sont en particulier très utilisés : leurs groupes trialkoxysilyle se lient aux groupements libres hydroxyle présents à la surface des nanoparticules, de cette façon le caractère organophobe de ces dernières est écarté. Leurs fonctions réactives (méth)acrylate ou vinyliques leur permettent quant à elles de prendre part à la polymérisation et de lier de façon covalente les nano-charges à la matrice organique ; leur extraction lors de l'endommagement du matériau (abrasion, rayure)

est par conséquent plus limitée. Nous relèverons cependant une petite originalité, de la part de Landry *et al.* [LAN08], qui ont testé un agent de couplage de type acrylate de zirconate (cf. Figure 1-21b). Les agents de modification assurent ainsi une bonne dispersion des charges dans la matrice, une très bonne cohésion du nano-composite ainsi que de bonnes propriétés mécaniques. Pour certaines nanoparticules et certains agents de couplage, des taux de charge de 40% massique ont pu être atteints [ZHA10]. Notons toutefois que Xu *et al.* [XU09, XU10] ainsi que Wouters *et al.* [WOU04] ont mis en évidence l'importance du ratio entre la quantité d'agent de modification et la quantité de nanoparticules, en ce qui concerne la dispersion de ces dernières, la transparence du matériau ainsi que les propriétés mécaniques de ce dernier.

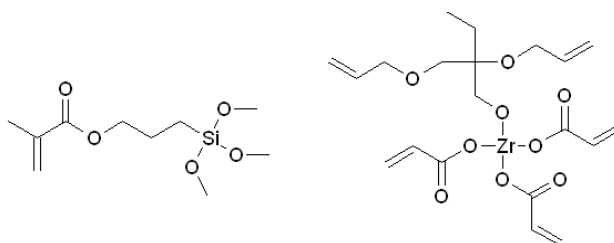


Figure 1-21 : Exemples d'agents de modification [LAN08] ; a : méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle ; b : triacrylate de néopentyl(diallyl)oxyzirconate

B.II.2.d. L'incorporation des nano-charges dans la matrice

Intéressons-nous à présent au mode d'incorporation des nanoparticules dans la matrice polymère. Dans la littérature, nous trouvons différents modes opératoires :

- certains auteurs [KAR08, ZHA11], à l'instar de Bautista *et al.* [BAU11], utilisent des additifs commerciaux prêts à l'emploi, qu'il suffit de mélanger aux autres composants de la formulation photo-polymérisable : il s'agit de monomères dans lesquels sont dispersées les nano-charges (souvent modifiées en surface) ;
- d'autres auteurs préfèrent modifier la surface des nanoparticules soit de façon ex-situ [SOL02], soit directement lors de la formulation de leur vernis (in-situ). Dans leurs publications, Bauer *et al.* [BAU03], Landry *et al.* [LAN08] ainsi que Gläsel

et al. ^[GLA00] font référence aux deux protocoles. Cependant, d'un point de vue industriel, seule la modification in-situ est viable.

- enfin, certains auteurs choisissent à la fois de synthétiser et de modifier in-situ des charges inorganiques dans une matrice organique. C'est notamment le cas de Wouters *et al.* ^[WOU04] ou encore Hong *et al.* ^[HON05], qui ont réalisé des revêtements composites de type organique/inorganique par procédé « dual cure » : ils ont additionné un composé A, mélange d'un tétraalcoxysilane partiellement hydrolysé et de méthacryloxypropyl-triméthoxysilane, avec un composé B (résine photo-polymérisable). L'irradiation du mélange A+B, conduisant à la polymérisation de la matrice organique, est suivie d'un traitement thermique permettant de réaliser la condensation sol-gel.

Précisons enfin que malgré les inconvénients liés à l'incorporation de charges non modifiées, quelques rares auteurs choisissent tout de même d'introduire ces dernières dans leurs mélanges par simple action mécanique. ^[SCH05, ZHA11]

B.II.3. Exemples de revêtements nano-chargés

L'amélioration des propriétés d'un matériau par l'ajout de charges est liée à la nature de ces dernières. Dans le but d'améliorer la dureté, la résistance à la rayure ou encore à l'abrasion, il est naturel de se tourner vers des charges issues de matériaux durs. Ainsi la nano-silice est couramment employée, ainsi que dans une moindre mesure la nano-alumine et la nano-zircone. Dans les paragraphes suivants, nous allons nous intéresser à l'utilisation de ces trois nanoparticules afin de rendre des revêtements plus performants en termes de protection. Précisons tout de même qu'il existe dans la littérature d'autres exemples de charges employées dans ce même objectif, mais que nous ne développerons pas dans notre exposé ; citons notamment la nano-argile. ^[LV09, MOH11]

B.II.3.a. Revêtements contenant de la nano-silice

La silice a une dureté de 7 sur l'échelle de Moh, qui va jusqu'à 10, valeur correspondant au diamant. Les nanoparticules de silice peuvent être obtenues de plusieurs façons ^[ROS03] :

- par un procédé d'hydrolyse à la flamme à partir de tétrachlorure de silicium, conduisant à des particules primaires de silice dite « pyrogénée » de diamètre compris entre 7 et 40nm. Ces particules ont tendance à s'agglomérer lors du procédé et leur re-dispersion ne peut être que partielle, ce qui est à l'origine d'une forte augmentation, dès de très faibles taux de charge, de la viscosité lors de leur incorporation dans une résine.
- à partir de silicate de sodium aqueux, via échange d'ions, ce qui conduit à l'obtention d'un sol de silice. Les nanoparticules ainsi produites, dites « colloïdales », ne sont pas agglomérées et présentent une distribution de taille étroite comprise entre 7 et 70nm.
- ou enfin par un procédé sol-gel, à partir de précurseurs onéreux et par des procédés compliqués ; cette voie est très peu utilisée dans l'industrie.

La surface des nanoparticules est ensuite modifiée, pour toutes les raisons précédemment citées (cf. B.II.2.b.).

Nous allons à présent citer quelques résultats issus de la littérature ; sauf indication contraire, ils concernent tous des nanoparticules ayant effectivement été modifiées en surface.

De façon générale, de nombreux auteurs observent une augmentation de la dureté et du module mesurés par nano-indentation ^[BAU05, ROS03, SOL02, WOU04, ZHA11] ainsi que de la résistance à la rayure ^[SAL09] et à l'abrasion ^[BAU03, BAU05, BAU11, GLA00, WOU04], due à l'ajout et au taux de nano-silice incorporé dans des matrices polyacrylate. Gläsel *et al.* ^[GLA00] rapportent l'observation d'un décalage de la température de transition vitreuse (T_g) de +50K ainsi qu'un renforcement mécanique considérable (doublement du module de conservation) pour un feuillet composite diacrylate contenant de la nano-silice (~35% massique). Sangermano *et al.* ^[SAN05] ont quant à eux observé que l'introduction dans une résine époxyde de nano-silice non modifiée en surface augmente légèrement la T_g (+5°C en ajoutant 10% massique de charge) et de façon plus significative le module élastique au plateau caoutchoutique (augmentation de plus de 1.10^7 Pa) du matériau photo-réticulé. Ils expliquent que cette augmentation du module est due à une distribution uniforme des nanoparticules dans la matrice polymère et à la bonne adhésion interfaciale avec cette dernière. Les nano-charges restreignent le mouvement des chaînes et conservent ou améliorent la ductilité du

matériau, car leur petite taille n'est pas à l'origine de la création de zones de concentration de contrainte. Précisons toutefois qu'il a souvent été remarqué dans la littérature, que la matrice polymère a une influence sur l'amplitude de l'effet des nano-charges. Enfin, Roscher *et al.* [ROS03] ont observé une amélioration de la dureté mesurée par micro-indentation avec l'incorporation de nano-silice dans une matrice polyacrylate, mais n'ont pas noté d'influence de celle-ci sur la dureté pendulaire.

Dans leurs travaux, Zhang *et al.* [ZHA11] ont comparé les effets de la nano-silice pyrogénée et de la nano-silice colloïdale en ce qui concerne l'amélioration des performances d'un revêtement polyacrylate transparent. L'aspect de ce dernier est dépendant de la nano-silice utilisée, puisque la pyrogénée a tendance, à cause de ses agrégats, à faire perdre au revêtement de sa transparence. Les auteurs ont observé que la silice pyrogénée améliore de façon plus efficace que la silice colloïdale le module élastique (cf. Figure 1-22) et la dureté du matériau, mesurés par nano-indentation. Cela serait dû à sa plus grande surface spécifique conduisant à une zone interfaciale nanoparticule/phase organique plus grande.

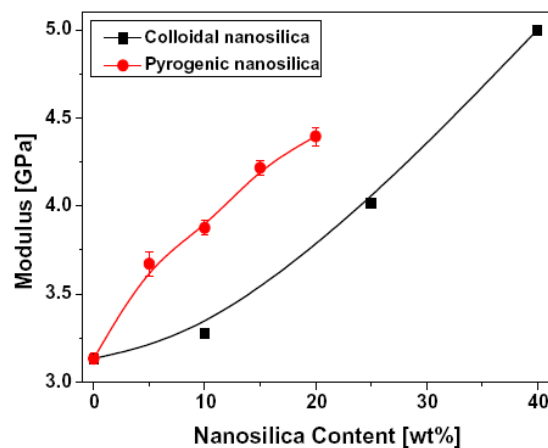


Figure 1-22 : Evolution du module élastique mesuré par nano-indentation en fonction du taux de nano-silice (colloïdale ou pyrogénée) [ZHA11]

Nous pouvons aussi nous intéresser à l'effet de l'incorporation de nano-charges sur la cinétique de polymérisation d'une matrice polymère. Cho *et al.* [CHO05a] ont étudié

l'influence de la nano-silice non modifiée en surface sur la cinétique de photopolymérisation d'une résine acrylate. Lorsque la concentration en nanoparticules augmente, l'exothermie, la vitesse de polymérisation ainsi que le pourcentage final de conversion augmentent ; les temps nécessaires pour atteindre 1% de conversion et la vitesse maximale diminuent. Cette évolution n'est observée que jusqu'à un taux de charge de 10% massique, après quoi l'inverse est constaté. Cela signifie qu'en dessous de 10% massique de nano-silice, cette dernière accélère la réaction. Les auteurs proposent deux explications :

- D'une part, les nanoparticules de silice agiraient comme un agent aidant à la diffusion lors du processus de polymérisation, ce qui améliorerait la mobilité des chaînes propagatrices et favoriserait la polymérisation. Toutefois, cette explication est contestable, car comme le précisent Xu *et al.* ^[XU09], l'incorporation des nano-charges dans le revêtement conduit à une augmentation de la viscosité.
- D'autre part, les nanoparticules ayant tendance à se regrouper sous forme d'agrégats, le chemin optique des UV serait rallongé par diffusion ou réflexion du rayonnement par ces agrégats, ce qui améliorerait l'efficacité du photo-amorceur.

Ces mêmes auteurs ont rapporté des observations similaires pour un système acrylate différent chargé avec les mêmes nanoparticules, et ont avancé les mêmes explications. ^[CHO05b] Notons toutefois que par comparaison de leurs publications, il semble que l'amplitude de l'effet de ces nanoparticules soit dépendante de la matrice polymère dans laquelle elles sont dispersées.

Sadej-Bajerlain *et al.* ^[SAD11] ont aussi étudié l'influence de l'introduction de nano-silice dans une matrice de type acrylate sur sa cinétique de polymérisation. Toutefois, contrairement aux auteurs précédents, ceux-ci ont utilisé des nanoparticules modifiées en surface par un trialkoxysilane. Ils ont aussi observé l'existence d'une concentration critique de nanoparticules (5% massique), en-dessous de laquelle la vitesse de polymérisation maximale augmente avec la concentration et au-delà de laquelle cette vitesse re-diminue. La même tendance est observée pour le taux de conversion final. Les auteurs attribuent cela à différents facteurs, nous retiendrons en particulier l'influence de l'interaction entre les

nanoparticules et la matrice polymère. Ils ont en effet mis en évidence une bonne corrélation entre l'évolution de la vitesse maximale de polymérisation et celle du potentiel Zeta des systèmes, grandeur traduisant la stabilité de ceux-ci (cf. Figure 1-23) : cette vitesse atteint un maximum lorsque la valeur absolue de ce potentiel est elle aussi maximale

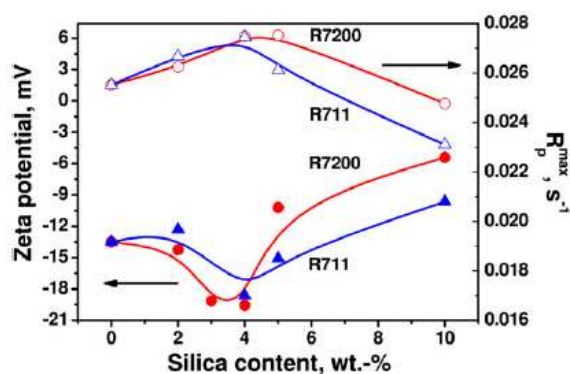


Figure 1-23 : Corrélation entre l'évolution de la vitesse de polymérisation et du potentiel Zeta avec le taux de charge ; R7200 et R711 correspondent à deux types de nano-silice ^[SAD11]

B.II.3.b. Revêtements contenant de la nano-alumine

La dureté Moh de l'alumine est de 9 sur une échelle de 10, ce qui traduit la grande dureté de cet oxyde. Les nanoparticules d'alumine peuvent notamment être obtenues par vaporisation dans un plasma d'un précurseur de type métallique ou oxyde métallique, suivie d'une trempe rapide provoquant la condensation et la formation de très petites cristallites d'oxyde métallique ; cette méthode a été brevetée par Nanophase Technology Corporation. ^[CAY02] Les particules ainsi obtenues ont une morphologie sphérique et un diamètre moyen compris entre 10 et 50nm ; elles n'ont pas tendance à s'agglomérer.

L'utilisation de la nano-alumine afin d'améliorer les propriétés de revêtements organiques est assez peu décrite dans la littérature. Nous allons toutefois rapporter

dans ce paragraphe quelques résultats intéressants publiés à ce sujet. Dans leurs travaux, Cayton *et al.* [CAY11] ont comparé l'efficacité de nanoparticules d'alumine de différents diamètres (20, 40, 150, 250 et 800nm) en termes d'amélioration de la résistance à la rayure d'un revêtement polyacrylate. Cette résistance a été testée en soumettant les échantillons à une abrasion générée par un tampon de laine d'acier. Une amélioration a été constatée dès 0,5% massique de nano-alumine ; elle est d'autant plus marquée que le diamètre des particules est de 150, 250 ou 800nm. Bautista *et al.* [BAU11] ont quant à eux comparé l'effet induit respectivement par l'introduction de nano-alumine et de nano-silice dans une matrice polymère (à hauteur de 20% massique dans les deux cas). La nano-silice s'est révélée plus efficace en ce qui concerne la résistance à l'abrasion. Les auteurs attribuent cette différence à la nature chimique, voire au traitement de surface des nanoparticules. Par ailleurs, aucun effet de la nano-alumine sur la résistance à la rayure n'a été remarqué. Toutefois, il convient de nuancer ces observations en précisant que l'effet des nano-charges est aussi dépendant de la matrice polymère considérée.

B.II.3.c. Revêtements contenant de la nano-zircone

La zircone a une dureté de 6,5 sur l'échelle de Moh, qui va jusqu'à 10. [LAN08] Son indice de réfraction est très élevé (2,15-2,18) [SAN08], ce qui en fait une charge de choix pour certaines applications optiques. De plus, cet oxyde est inerte chimiquement et présente une excellente stabilité thermique. [XU10]

Xu *et al.* [XU09, XU10] ont synthétisé des nanoparticules très cristallines de zircone par une réaction solvothermale d'un complexe zirconium (IV) isopropoxyde isopropanol dans de l'alcool benzylique. Les nanoparticules obtenues sont en fait des nanocristaux de zircone cubiques présentant une distribution de taille uniforme d'environ 4nm. Elles sont modifiées en surface avant d'être incorporées dans la matrice polymère.

Les auteurs ont étudié l'influence de ces nanoparticules de zircone modifiées en surface par du MPS (γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane) sur les propriétés mécaniques d'un revêtement acrylate. En nano-scratch, l'introduction de nano-zircone à hauteur de 10% massique permet de limiter la profondeur indentée et améliore la recouvrance élastique. [XU10] Une augmentation de la résistance à

l'abrasion avec le taux de charge a aussi été observée, ainsi qu'une amélioration de la dureté pendulaire de type König ^[XU10] ; toutefois, cette dernière dépend de la nature de la matrice. Xu *et al.* ^[XU09] ont par ailleurs constaté une augmentation de la dureté et du module élastique mesurés par nano-indentation, pour des concentrations en nano-zircone inférieures ou égales à 20% massique (cf. Figure 1-24). Il est important de préciser que ces observations ont été réalisées pour des revêtements ayant été irradiés de façon similaire, mais qu'aucune information quant à leur taux de réticulation n'est indiquée.

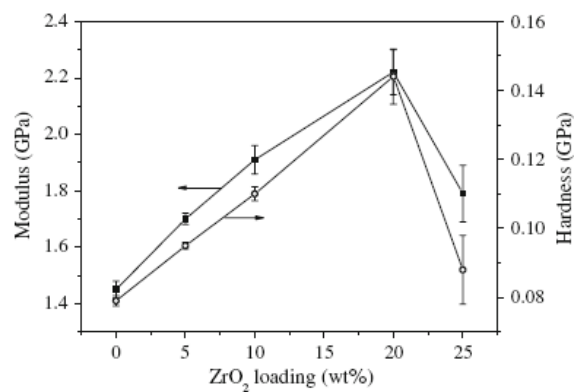


Figure 1-24 : Evolution de la dureté et du module (mesurés par nano-indentation) avec le taux de nano-zircone contenu dans des matériaux polyacrylate ^[XU09]

D'un point de vue cinétique, Xu *et al.* ^[XU09] ont suivi par infra-rouge en temps réel la polymérisation de différentes formulations, composées de la même matrice acrylate mais contenant différents taux de nano-zircone modifiée en surface par du MPS. Pour un taux de charge inférieur ou égal à 20% massique (cf. Figure 1-25), la vitesse de polymérisation et le taux de conversion final sont supérieurs à ceux observés lors de la polymérisation de la matrice sans charge. Le même comportement qu'avec la nano-silice (cf. paragraphe B.II.3.a.) est donc observé.

Xu *et al.* ^[XU09] expliquent l'augmentation de la vitesse de polymérisation par l'immobilisation des doubles liaisons C=C à la surface des nanoparticules. Selon eux lorsque ces liaisons prennent part à la polymérisation radicalaire, il est difficile de

désactiver les radicaux formés, en particulier par terminaison bimoléculaire, à cause de leur diffusion restreinte. Ils en déduisent que la vitesse de terminaison est donc ralentie, au profit de la vitesse de propagation.

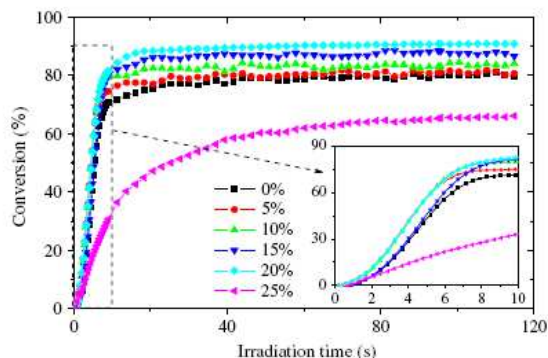


Figure 1-25 : Evolution de la conversion de systèmes contenant différents taux de nano-zircone, en fonction de la durée d'irradiation [XU09]

Par ailleurs, comme nous l'avons vu précédemment (cf. B.II.3.a.), Xu *et al.* [XU09] ne sont pas d'accord avec Cho *et al.* [CHO05a], qui suggèrent que les nanoparticules peuvent faciliter la diffusion des espèces. Ils sont aussi en désaccord avec la supposition selon laquelle l'amélioration de la cinétique de polymérisation pourrait être liée à un allongement du chemin optique du rayonnement UV, dû à sa diffusion ou à sa réflexion par des agrégats de nanoparticules. En effet, ces dernières sont dans leur cas très petites ($\sim 3,8\text{nm}$) et très bien dispersées. Ils attribuent donc l'augmentation du taux de conversion final (pour un pourcentage massique inférieur ou égal à 20%) à l'augmentation de l'effet barrière du revêtement vis-à-vis de l'oxygène avec la concentration en nano-zircone. Au-delà de 20% massique, les nanoparticules s'agglomèrent, il y a séparation de phase et le revêtement perd de sa transparence. Ceci engendre une moins bonne irradiation, un ralentissement de la polymérisation, et laisse par conséquent plus de temps à l'oxygène pour diffuser et inhiber la réaction. Cela, associé au fait que l'agrégation des particules de zircone emprisonne des doubles liaisons C=C, conduit selon Xu *et al.* [XU09] à un taux de conversion final plus faible. Cette explication faisant intervenir l'effet de barrière vis-à-vis du dioxygène nous laisse quelque peu perplexes, car nous ne comprenons pas l'origine de cet effet : les auteurs ne donnent aucune explication, de plus les

particules sont bien dispersées dans la matrice et ne forment pas une couche en surface. Par ailleurs, les auteurs n'ont pas discuté de l'influence que pourrait avoir l'indice de réfraction élevé de la zircone sur la cinétique de photo-polymérisation. En effet, selon Badev *et al.* ^[BAD11], la forte différence entre l'indice de réfraction de la matrice polymère et celui de la zircone (respectivement environ 1,5 et 2,2) favorise le phénomène de diffusion de la lumière. Nous pouvons supposer que cela permet une meilleure décomposition du photo-amorceur et par conséquent un taux de conversion final plus élevé.

C. Conclusion

Ce chapitre nous a permis dans un premier temps de présenter la technique de photopolymérisation radicalaire. Cette dernière possède de nombreux avantages lui permettant notamment de s'inscrire dans une optique de développement durable, mais son principal inconvénient est sa sensibilité au dioxygène. Cette technique permet d'obtenir, par polymérisation radicalaire de monomères multifonctionnels, des matériaux réticulés complexes : des réseaux polymères. De nature très hétérogène, ils sont caractérisés par un module caoutchoutique élevé et par l'absence d'écoulement à haute température. Leurs propriétés dépendent fortement de leurs conditions de formation ainsi que de leur formulation, en particulier de la nature de leurs constituants monomères et oligomères.

Nous avons aussi pu mettre en évidence que la résistance aux endommagements (impact de projectile, rayure, abrasion) est étroitement liée à la dureté du matériau polymère. Elles sont globalement dépendantes du module élastique, du taux de réticulation et bien entendu de la température de transition vitreuse du matériau ; les propriétés à la rupture semblent aussi jouer un rôle. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une autre propriété des matériaux intéressante en termes d'endommagement, complémentaire de la résistance à la pénétration d'un indenteur : la recouvrance élastique, qui peut permettre d'atténuer les dommages causés tant qu'ils restent de faible étendue.

La possibilité d'obtenir des revêtements de protection efficaces reste limitée pour des formulations 100% organiques. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont utilisé des nano-charges, bien que leur incorporation dans une matrice organique nécessite certaines précautions et puisse perturber la polymérisation. L'ajout de nanoparticules (silice, alumine, zircone) dans les revêtements organiques a tendance, selon la littérature, à augmenter le module des matériaux ainsi que la dureté mesurée par indentation. En ce qui concerne leur effet sur la cinétique de photo-polymérisation, il a souvent été constaté dans la littérature qu'il dépend du taux de charge. Toutefois les explications avancées ne sont pas toujours pertinentes, ce qui met en exergue la complexité du phénomène.

Chapitre 2 : Etude d'un vernis pétro-sourcé de référence

Le point de départ de notre étude est un vernis pétro-sourcé à 100% d'extrait sec de composition globale proposée par Arkema. Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, c'est à partir de ce vernis qu'ont été réalisées des modifications de composition afin d'étudier l'influence de ces dernières sur les propriétés du matériau obtenu. Ce vernis, que nous nommerons « vernis standard pétro-sourcé », a donc un rôle de référence pour l'ensemble de nos travaux.

Toutefois, avant de réaliser de telles études, il est nécessaire de situer ce vernis en termes de propriétés par rapport à un vernis de protection d'efficacité reconnue. C'est pourquoi nous débutons nos travaux par l'évaluation de notre vernis pétro-sourcé standard, par comparaison avec un vernis commercial solvanté répondant au cahier des charges pour l'application visée. Nous nous sommes intéressés à la morphologie des matériaux obtenus ainsi qu'à leurs propriétés thermomécaniques. Par ailleurs, suite à nos recherches bibliographiques et en collaboration avec Arkema, nous avons choisi de caractériser l'efficacité de protection des revêtements par leur résistance à la rayure, évaluée grâce à des tests de micro-scratch.

Dans un deuxième temps, nous présenterons notre étude de l'influence du taux d'un monomère multicyclique entrant dans la composition du vernis standard pétro-sourcé, sur les propriétés thermomécaniques et sur la résistance à la rayure de ce dernier.

A. Etude comparative des vernis standard pétro-sourcé et commercial

A.I. Composition des vernis

Tout d'abord, intéressons-nous à la composition des vernis pétro-sourcés photo-polymérisables que nous étudions. Formulés à partir de composés acrylate multifonctionnels, ils conduisent par polymérisation radicalaire à la formation d'un réseau tridimensionnel.

A.I.1. Le vernis standard pétro-sourcé

A.I.1.a. Matières premières

Le vernis standard pétro-sourcé est formulé à partir des composés récapitulés dans le Tableau 2-1.

Composé	Nature	Structure
CN9010EU (oligomère uréthane acrylate aliphatique hexafonctionnel + tétraacrylate de pentaérythritol) noté <u>U6A</u>	Oligomère	oligomère uréthane acrylate aliphatique hexafonctionnel +
SR341 (diacrylate de 3-méthyl-1,5-pentanediol) noté <u>MPDDA</u>	Monomère	
SR833S (diacrylate de tricyclodécane diméthanol) noté <u>TCDDA</u>	Monomère	
Irgacure 184 ((hydroxycyclohexyl)(phényl) cétone)	Photo- amorçeur (de surface)	
Lucirin TPO-L (phényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphinate d'éthyle)	Photo- amorçeur (de cœur)	

Tableau 2-1 : Composés entrant dans la formulation du vernis standard pétro-sourcé

Les monomères ainsi que l'oligomère sont fournis par Sartomer (Arkema) et les photo-amorceurs, qui sont de type I (cf. Chapitre 1, § A.I.2.a.), par BASF. Nous avons vérifié par résonance magnétique nucléaire du proton (^1H RMN) la structure de ces composés (cf. Annexe A.I.1. à A.I.2.). Nous avons pu constater que les monomères ne sont pas purs à 100%, ce qui a été confirmé par chromatographie d'exclusion stérique (CES ; cf. Annexe A.II.1.). Nous n'avons toutefois pas pu déterminer la nature de ces impuretés. Nous avons aussi pu constater par diverses analyses que la composition de l'U6A est très complexe. Toutefois, pour des raisons de confidentialité, ces analyses ne sont pas détaillées dans ce mémoire.

Par spectrométrie d'absorption UV-visible (Perkin Elmer Lambda 35, cuves en quartz, chemin optique de 1cm), nous avons vérifié le spectre d'absorption des photo-amorceurs en solution à 0,0005% dans l'éthanol (cf. Figure 2-1). Nous constatons que la combinaison des deux photo-amorceurs permet l'absorption du rayonnement UV entre 200 et 350nm.

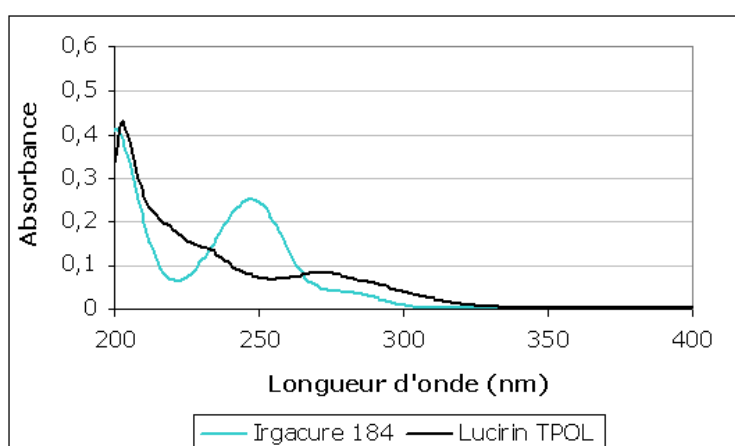


Figure 2-1 : Spectre d'absorption UV des photo-amorceurs en solution à 0,0005% dans l'éthanol

Plus l'épaisseur de l'échantillon est importante, plus l'absorption du rayonnement due aux photo-amorceurs est importante, plus l'intensité de ce rayonnement dans les couches profondes de l'échantillon est faible. Toutefois, la combinaison de photo-amorceurs choisie, alliant un photo-amorceur de coeur et un de surface, permet d'atteindre un taux de conversion similaire pour tous les échantillons, quelle que soit

leur épaisseur (cf. A.II.1.b.). Nous ne pouvons toutefois pas exclure la possible existence d'hétérogénéités de conversion au sein du matériau, liées de l'épaisseur de l'échantillon.

A.I.1.b. Composition

Le vernis étudié provient de l'adaptation d'une formulation proposée par Arkema. Nous avons décidé de travailler sans additif de protection contre les UV car nous souhaitons nous concentrer sur l'influence des monomères et des oligomères sur les propriétés du matériau. Or un tel additif pourrait d'une part perturber la polymérisation puisqu'il absorbe les UV, d'autre part avoir une influence sur les propriétés mécaniques ainsi que sur la résistance à la rayure de notre vernis (notamment en jouant le rôle de plastifiant).

Nous appelons « premix » le mélange des monomères et des oligomères ; sa composition est présentée dans le Tableau 2-2. La composition complète du vernis standard pétro-sourcé est récapitulée dans le Tableau 2-3. Il contient 3,8% de photo-amorceurs, avec un ratio Irgacure 184/Lucirin TPO-L égal à 2/3.

	% massique
U6A	24,2
MPDDA	37,9
TCDDA	37,9

Tableau 2-2 : Composition du « premix » du vernis standard pétro-sourcé

	% massique	
U6A	23,2	96,2% de « premix »
MPDDA	36,5	
TCDDA	36,5	
Irgacure 184	1,5	3,8% de photo- amorceurs
Lucirin TPO-L	2,3	

Tableau 2-3 : Composition complète du vernis standard pétro-sourcé

A.I.2. Le vernis commercial

Le vernis commercial étudié est solvanté (à environ 72%, voire 56% pour un lot particulier) et photo-réticulable. Nous reviendrons sur sa mise en oeuvre dans le paragraphe A.II.2. Nous savons, d'après sa fiche de données de sécurité, qu'il contient notamment un photo-amorceur, une résine acrylate et les quatre monomères présentés dans le Tableau 2-4.

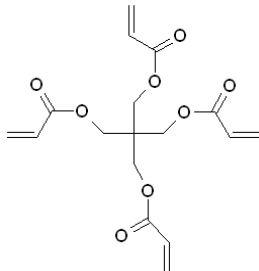
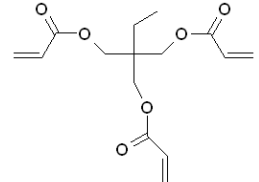
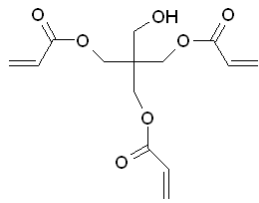
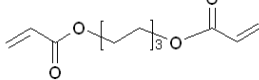
Composé	Nature	Structure
Tétraacrylate de pentaérythritol	Monomère	
Triacrylate de triméthylolpropane	Monomère	
Triacrylate de pentaérythritol	Monomère	
Diacrylate d'hexaméthylène	Monomère	

Tableau 2-4 : Monomères entrant dans la formulation du vernis commercial

Nous avons par ailleurs constaté que ce vernis contient aussi des nanoparticules à hauteur de 3,2% massique (taux déterminé par analyse thermogravimétrique, cf. Annexe A.IV.1.) ; par spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX),

nous avons pu déterminer qu'il s'agit de silice. La lecture de la fiche de données de sécurité laisse supposer que ces nanoparticules sont modifiées en surface.

Ce vernis se différencie donc du standard pétro-sourcé essentiellement par :

- la présence de nanoparticules de silice ;
- la présence d'une plus grande diversité de monomères multifonctionnels ;
- son plus faible taux de monomère diacrylate (< 10% dans le vernis solvanté).

A.II. Réalisation des revêtements

Nous allons à présent nous intéresser à la réalisation des revêtements, qui diffère pour les vernis commercial et à 100% d'extrait sec, ainsi qu'au contrôle de la polymérisation.

A.II.1. Cas des vernis à 100% d'extrait sec

Les protocoles et méthodes décrits dans les paragraphes suivants s'appliquent à tous les vernis à 100% d'extrait sec étudiés au cours de nos travaux.

A.II.1.a. Protocole de mise en œuvre

Tout d'abord, le « premix » est formulé à l'aide d'un mélangeur « Rayneri » muni d'une petite hélice (cf. Figure 2-2), pendant 45 minutes à 700tr.min^{-1} . Il est ensuite ajouté au cocktail de photo-amorceurs pour obtenir, après 15 minutes de mélange dans les mêmes conditions que précédemment, le vernis liquide. Au cours du mélange, la température varie très peu (de l'ordre de 1°C), ce qui est négligeable.

Le vernis est ensuite appliqué sur le substrat à l'épaisseur souhaitée grâce à une tige au filetage adéquat et à un dispositif automatisé (Elcometer K4340, vitesse 4, 30mm.s^{-1}), puis photo-polymérisé. Pour cela, nous avons utilisé une lampe Fusion F300S activée par des micro-ondes, équipée d'une ampoule de type H dont le spectre d'émission est donné Figure 2-3. Le contrôle des caractéristiques d'irradiation (pic d'irradiance et dose UV reçue) est réalisé avec un radiomètre Power Puck II (EIT). Les échantillons ne sont pas irradiés de façon statique mais circulent sous la lampe avec une vitesse de $1,6\text{m.min}^{-1}$, grâce à un convoyeur LC6.



Figure 2-2 : Photographie du mélangeur Rayneri et de l'hélice utilisée

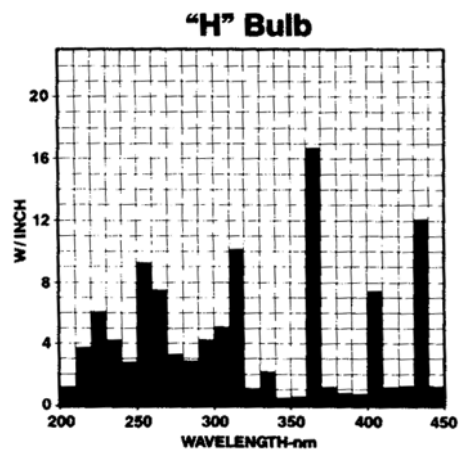


Figure 2-3 : Spectre d'émission de l'ampoule de type H

Pour notre étude, tous les revêtements ont été polymérisés par 3 passages sous la lampe. Le détail des caractéristiques de l'irradiation est donné dans le Tableau 2-5 ; précisons que les valeurs fournies sont des valeurs moyennes sur l'ensemble des polymérisations effectuées.

Dose UV reçue (mJ.cm ⁻²)				Pic d'irradiance (mW.cm ⁻²)		
UVA	UVB	UVC	Total	UVA	UVB	UVC
3837	3997	683	8517	1747	1822	321

Tableau 2-5 : Récapitulatif des caractéristiques moyennes d'irradiation pour l'ensemble des 3 passages sous la lampe ; UVA : 320-390nm ; UVB : 280-320nm ; UVC : 250-260nm

Pour nos travaux, deux types de substrats ont été utilisés :

- des plaques en polycarbonate (PC) injecté (148x 103x3mm), sur lesquelles les vernis adhèrent très bien ;
- des plaques de verre (150x100x2mm), permettant de décoller les revêtements obtenus pour les analyser par exemple en DTMA (nous parlerons de « films libres ») ; ces plaques ont été nettoyées avant chaque utilisation à l'acétone, au liquide vaisselle et à l'eau, puis de nouveau à l'acétone.

Nous avons travaillé avec deux épaisseurs de revêtement :

- 20µm, afin d'étudier le comportement du vernis en tant que revêtement ; les films de cette épaisseur ont été réalisés sur PC. Nous verrons que dans les faits, 20µm est une valeur théorique et que les revêtements sont un peu plus fins, de l'ordre d'une quinzaine de microns.
- 150µm, afin de pouvoir décoller et étudier les films libres notamment en DTMA ; en effet, il s'agit de la plus petite épaisseur permettant une bonne manipulation des films libres. Des revêtements de 150µm ont aussi été réalisés sur PC, afin d'étudier la résistance à la rayure intrinsèque des matériaux en s'affranchissant des effets du substrat.

A.II.1.b. Contrôle de la conversion

Le contrôle du taux de conversion de nos revêtements est essentiel, afin de s'assurer de leur bonne polymérisation, homogénéité et comparabilité. De nombreux auteurs [BAR98, BAR99, BAU07b, BAU09, BAU10, CAS07, DEC02, DEC04, DEC88, ESE11, JIA09, KEL04, KIM92, KIP00, KOS82, KRO10, LOR06, NOH12, PRI83, SEO10, SPE85, STU03a, STU03b, WOU04, YE11, YOO01, ZAH04, ZHA10] utilisent la spectroscopie moyen infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) afin de suivre la

conversion des systèmes acrylate qu'ils étudient, en temps réel ou non. En effet, les fonctions acrylate présentent un certain nombre de bandes d'absorption caractéristiques de leur double liaison, notamment vers 810 cm^{-1} , vers 1410 cm^{-1} , ou vers $1615\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$. L'aire sous ces bandes étant proportionnelle à la concentration en ces doubles liaisons, la comparaison avec le vernis non polymérisé permet de calculer le taux de conversion.

Nous avons donc mis au point un protocole de mesure par IRTF du taux de conversion de nos vernis acrylate. Au vu de l'épaisseur trop importante de nos films, la transmission n'est pas une méthode adaptée ; nous nous sommes donc tournés vers l'ATR (Réflexion Totale Atténuée) sur un cristal de diamant. Si la majorité des auteurs travaillent en transmission, nous trouvons tout de même dans la littérature quelques exemples de détermination du taux de conversion en ATR. [BAU07b, BAU09, BAU10, KEL04, STU03a, WOU04]

Le calcul du taux de conversion est basé sur la mesure de l'aire de la bande d'absorption des acrylates à 810 cm^{-1} (qui est bien isolée des autres bandes), normalisée par rapport à une bande de référence interne, la bande carbonyle située vers 1720 cm^{-1} [BAU07b, BAU09, ZHA10] (cf. Figure 2-4).

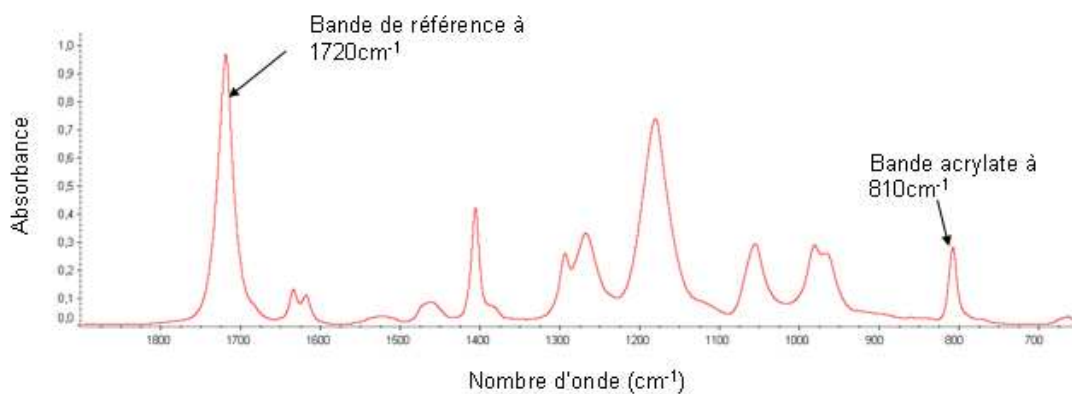


Figure 2-4: Spectre IRTF d'un vernis sans photo-amorceur et non polymérisé

Cette normalisation est nécessaire afin de s'affranchir d'un mauvais contact éventuel entre le film et le diamant. Par ailleurs, afin d'éviter tout biais des mesures et tout endommagement du dispositif ATR par un possible début de polymérisation du vernis liquide à la lumière ambiante, nous avons décidé d'utiliser comme référence non polymérisée le « premix », autrement dit le vernis sans photo-amorceur. Nous avons vérifié expérimentalement la validité de cette approximation. Un calcul de pourcentage nous permet alors de calculer le taux de conversion :

$$\text{Taux de conversion (\%)} = 100 - \left(\left[\frac{A_{810\text{cm}^{-1}}}{A_{1720\text{cm}^{-1}}} \right]_{\text{film}} \times \left[\frac{A_{1720\text{cm}^{-1}}}{A_{810\text{cm}^{-1}}} \right]_{\text{premix}} \right) \times 100 \quad \text{\underline{Équation 2-1}}$$

avec $A_{810\text{cm}^{-1}}$ l'aire sous la bande des acrylates et $A_{1720\text{cm}^{-1}}$ l'aire sous la bande des carbonyles. Cette dernière a tendance à se décaler vers les plus grands nombres d'ondes, d'environ 4cm^{-1} , et à s'élargir lors de la photo-polymérisation ; toutefois les bornes d'intégration ont été adaptées de manière à mesurer l'aire intégrale du pic.

Le spectromètre que nous avons utilisé est un Nicolet™ iS10 de marque Thermo Scientific, muni d'un module Smart iTR ; les spectres ont été analysés avec le logiciel OMNIC 8.1. Précisons que les spectres ont été acquis entre 650 et 4000cm^{-1} et corrigés par la correction « ATR » ; leur ligne de base a été corrigée entre 650 et 1900cm^{-1} à l'aide d'un polynôme d'ordre 2.

Dans le cas des films libres, les deux faces, ayant été en contact respectivement avec le verre et l'air au cours de la polymérisation, peuvent être analysées. En revanche dans le cas des revêtements déposés sur PC, seul le taux de conversion au niveau de la face air est mesuré. Il convient de préciser qu'en ATR, la profondeur analysée est de l'ordre de $2\mu\text{m}$. Nous ne connaissons donc pas le taux de conversion moyen du matériau, comme cela serait le cas en travaillant en transmission. Mais l'analyse des deux faces des films libres nous donne une idée de l'homogénéité du matériau en termes de conversion. Après 3 passages sous la lampe, le taux de conversion moyen des revêtements est de 95% (moyenne sur les deux faces pour les films libres).

A.II.2. Cas du vernis commercial

Le vernis commercial étant solvanté, l'épaisseur de dépôt du vernis liquide doit être supérieure à l'épaisseur finale désirée, et une étape d'évaporation des solvants est nécessaire. Ceci explique la mise au point d'un protocole de réalisation des revêtements différent de celui employé pour les vernis à 100% d'extrait sec.

Dans un premier temps, le vernis liquide est mélangé à l'aide du mélangeur « Rayneri » pendant quelques minutes afin de bien re-disperser ses charges. Avant de le déposer sur le substrat et selon les recommandations d'application, nous l'avons fait passer à travers un filtre pour seringue de porosité 5 μ m. Pour réaliser les revêtements de 150 μ m, nous avons collé sur les bords du substrat un cadre réalisé par empilement de 4 épaisseurs autocollantes de tissu de verre enduit de PTFE, soit une épaisseur totale d'environ 600 μ m. Le vernis liquide est alors étalé à l'aide d'une tige de verre lisse, de manière à remplir le moule de façon homogène. Pour les revêtements de 20 μ m, nous avons étalé le vernis liquide sur le substrat à l'aide d'une tige filetée conduisant à une épaisseur de 80 μ m. Une fois le vernis liquide déposé sur le substrat, le système est placé en étuve à 70°C, pendant respectivement 15 et 30 minutes pour les revêtements de 20 μ m et 150 μ m. Après ce traitement thermique permettant d'évaporer les solvants, les vernis sont photo-polymérisés par 3 passages sous la lampe UV.

Suite à l'étuvage, nous n'avons constaté par CES aucune polymérisation du vernis (cf. Figure 2-5). Il semble par ailleurs rester une très petite quantité de solvant, nous supposons que l'augmentation de la viscosité du vernis au cours de l'étuvage, dû à l'évaporation des solvants, piège une petite quantité de ceux-ci.

Ne disposant pas du « premix » de ce vernis commercial, nous n'avons pas pu calculer son taux de conversion, même si nous avons remarqué en IRTF qu'il subsiste des liaisons acrylate après la photo-polymérisation. Nous considérons cependant qu'au vu de la dose UV reçue, qui est assez élevée, le taux de conversion maximal du vernis est atteint. Nous nous contentons de comparer ce vernis au standard pétro-sourcé pour des conditions d'obtention similaires.

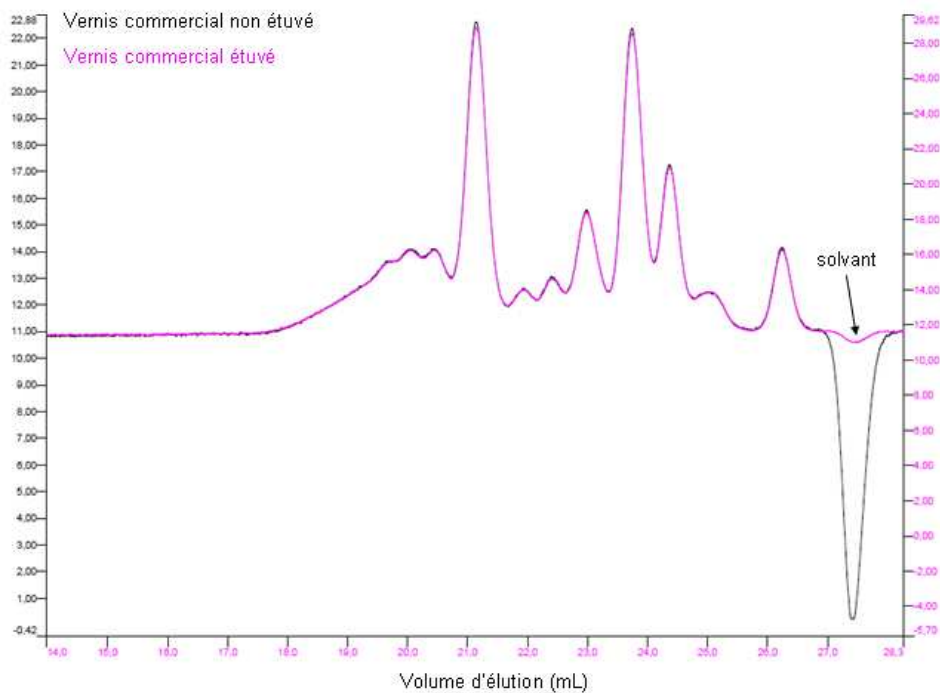


Figure 2-5 : Chromatogrammes du vernis commercial étuvé ou non, obtenus par CES (conditions opératoires données à l'Annexe A.II.) ; en ordonnée : différence d'indice de réfraction

A.III. Morphologie des matériaux

Les matériaux obtenus par photo-polymérisation (radicalaire) des vernis liquides acrylate étudiés sont des réseaux polymères très réticulés et, comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, de nature très hétérogène. Cela a été mis en évidence dans la littérature par microscopie électronique en transmission ^[BAR98], par microscopie à force atomique ^[KRZ10a, KZR13] ou encore par calorimétrie différentielle à balayage modulée. ^[KRZ10b] Les propriétés des matériaux étant étroitement liés à leur morphologie, nous avons décidé de débiter notre comparaison entre les vernis commercial et standard pétro-sourcé par son étude.

A.III.1. Conditions d'analyses en microscopie électronique en transmission

Afin d'étudier la morphologie des matériaux à l'échelle nanométrique, nous avons choisi l'observation par microscopie électronique en transmission (MET). Les échantillons ont été observés dans le sens de leur épaisseur, à température ambiante. Les coupes ont été réalisées par ultra-microtomie à l'aide d'un couteau de verre ; leur épaisseur est d'environ 50 à 60nm. Déposées sur une grille de cuivre, elles ont été observées à l'aide d'un MET CM120 de marque Philips, avec une tension d'accélération de 80kV. Les observations ont été réalisées par Pierre Alcouffe, ingénieur d'étude au laboratoire IMP@INSA.

Pour certains échantillons, des marquages ont été réalisés afin d'essayer de faire ressortir certaines zones ayant des caractéristiques chimiques particulières. Différents marquages ont été testés :

- marquage pendant 10 min à l'acide phosphotungstique (APT), à pH 7,2 et concentration 1% ;
- marquage pendant 5 minutes à l'APT, pH 4;
- marquage pendant 20 voire 30 minutes aux vapeurs de tétraoxyde de ruthénium (RuO_4), à 2% dans un mélange 50/50 eau/eau de Javel.

A.III.2. Analyse MET du vernis commercial

Le vernis sous forme de film libre de 150 μm , ainsi que sous forme de revêtement de 20 μm sur polycarbonate (PC), a été observé en coupe. Ces analyses nous ont permis d'observer ses nanoparticules ainsi que leur organisation. En revanche, aucun marquage n'a permis de mettre en évidence des zones particulières de la matrice polymère ; nous supposons que la microscopie électronique en transmission n'est pas assez sensible à l'hétérogénéité du matériau, ou que le contraste n'est pas suffisant.

Nous constatons Figure 2-6 que les nanoparticules sont de forme sphérique et ne sont pas agglomérées ; leur distribution de taille est assez faible et leur diamètre moyen est d'environ 20nm.

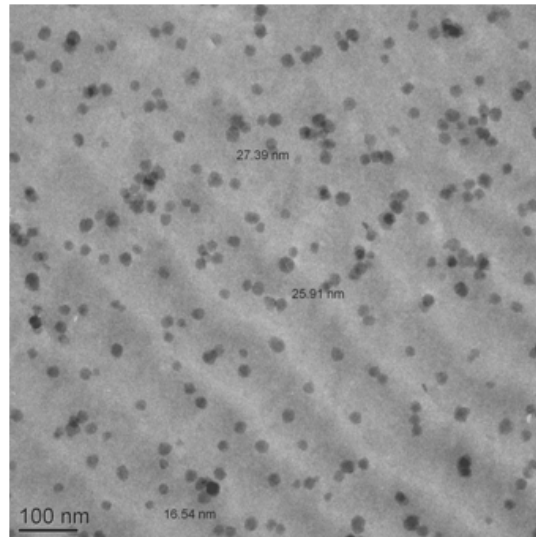


Figure 2-6 : Cliché MET focalisé sur les nano-charges du vernis commercial polymérisé

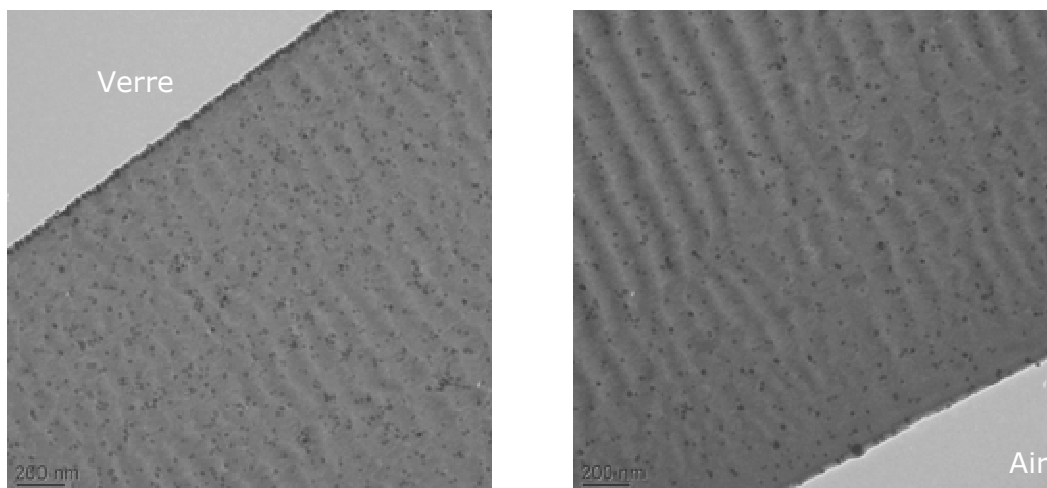


Figure 2-7 : Clichés MET du vernis commercial, film libre (150µm) ; a) face substrat ; b) face air

Les clichés des observations du film libre à 150µm sont présentés Figure 2-7. Nous constatons que les nanoparticules de silice forment une monocouche au niveau de la face ayant été en contact avec le substrat lors de la polymérisation (cf. Figure 2-6a). Nous pensons que ceci est dû à l'affinité des charges pour le verre plutôt qu'à une

sédimentation, car dans ce cas nous observerions un gradient de concentration. En revanche, aucune organisation particulière n'est observée au niveau de l'autre face (cf. Figure 2-7b). Nous observons la formation de sortes de vaguelettes sur le matériau, dues à la compression sous le couteau.

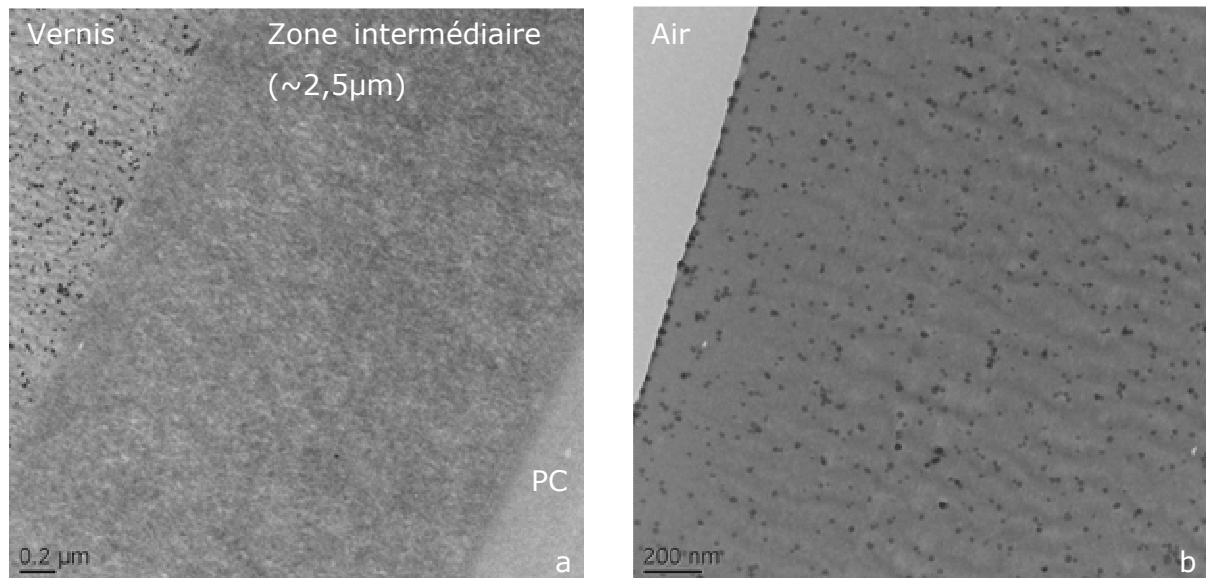


Figure 2-8 : Clichés MET du vernis commercial (épaisseur d'environ 30μm) sur PC ; a) interface avec le substrat ; b) face air

Les clichés des observations du vernis commercial déposé à 20μm sur PC sont présentés Figure 2-8. Tout d'abord, précisons qu'une mesure de l'épaisseur du revêtement a pu être effectuée grâce à ces clichés ; elle est approximativement de 30μm. Nous remarquons par ailleurs que la comparaison de ces observations avec celles réalisées précédemment sur le film de 150μm mettent en évidence l'importance de la nature du substrat. En effet, au niveau de l'interface avec le PC, aucune monocouche de nanoparticules n'est observée mais nous notons l'existence d'une zone intermédiaire d'environ 2,5μm d'épaisseur, sans nanoparticules et ne se comportant pas de la même manière que le revêtement sous le couteau (absence de compression). Nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une zone d'interphase entre le support et le vernis, correspondant à la pénétration de certains des constituants de ce dernier dans le polycarbonate afin de favoriser l'adhésion entre les deux

matériaux. Nous avons voulu avoir une idée des constituants dont il pourrait s'agir. Pour cela, nous avons chauffé une plaque de PC à 70°C pendant 30 minutes, puis déposé une goutte de chacun des composés entrant dans sa composition sur le substrat. Après avoir attendu au moins une demi-heure, nous avons essuyé les gouttes et constaté que le HDDA avait attaqué le PC, en laissant l'empreinte de sa goutte en profondeur. Ce monomère favorise certainement l'adhésion du vernis commercial sur le PC ; nous supposons que cet effet doit être accentué par la présence de solvants et par l'étuvage.

Au niveau de la face air, nous observons l'existence d'une sorte de monocouche incomplète (à trous) de nanoparticules. Groenewolt ^[GRO08] nous indique qu'il est habituel d'observer, dans le cas de nano-composites contenant des nanoparticules inorganiques, et pour des raisons d'énergie de surface, la formation d'une couche dense de ces dernières à l'interface entre le revêtement et l'air. Nous pouvons toutefois nous interroger sur la présence de trous dans la monocouche observée.

Un grand nombre de paramètres diffèrent dans la mise en œuvre des revêtements commerciaux d'épaisseur 30µm et 150µm ; c'est pourquoi il est difficile d'expliquer clairement les différences d'organisation des nanoparticules dans la matrice polymère. Toutefois, nous pouvons indiquer les facteurs qui pourraient influencer cette organisation ; nous en envisageons plusieurs :

- Le substrat et la matrice polymère, pour lequel les nano-charges peuvent avoir une affinité particulière (attraction ou répulsion) ;
- La durée de l'étuvage avant la photo-polymérisation (cf. § A.II.2). En effet, les énergies de surface étant dépendantes de la température, l'étuvage peut les faire évoluer, ce qui peut conduire à une modification des affinités des nanoparticules pour la matrice polymère ou le substrat. La durée de l'étuvage revêt alors un rôle important puisque plus elle est longue, plus le système a le temps de s'écarter éventuellement de son état d'origine. De plus, l'étuvage modifie aussi la viscosité du milieu et la vitesse de migration des particules.
- L'inhibition due au dioxygène (cf. Chapitre 1, § A.I.1.c), qui ralentit la polymérisation en particulier dans une zone de faible épaisseur au niveau de la surface. La viscosité au sein de cette zone est par conséquent plus faible, ce qui peut faciliter d'éventuels mouvements de matière (par exemple, la

migration des charges). Notons que l'inhibition due au dioxygène est d'autant plus marquée au sein de matériaux de faible épaisseur.

- La méthode de mise en œuvre (cf. A.II.2.) : nous avons réalisé des films en tirant le vernis avec une tige soit directement en contact avec le substrat (30 μ m), soit en appui sur les rebords du moule (150 μ m) ; ceci pourrait éventuellement avoir une influence sur l'organisation des nanoparticules dans le vernis.

A.III.3. Analyse MET du vernis standard pétro-sourcé

Les analyses MET des coupes du vernis standard pétro-sourcé, ayant subi un marquage ou non, n'ont révélé aucune morphologie particulière de la matrice polymère (cf. Figure 2-9a). Nous avons pu constater que l'épaisseur des revêtements est d'environ 15 μ m au lieu des 20 μ m supposés. Le retrait des coupes sous le faisceau n'explique pas l'écart observé ; nous supposons qu'il est lié à la mise en œuvre des revêtements. Nous considérerons que tous les revêtements non chargés font environ cette épaisseur et sont donc comparables. Nous n'observons par ailleurs aucune zone d'interphase entre le vernis et le PC, et ce même lorsque le substrat a été chauffé à 70°C avant le dépôt du revêtement (cf. Figure 2-9b). Comme dans le cas du vernis commercial, nous avons tout de même voulu savoir si les composés entrant dans la composition du vernis favorisent l'adhésion sur le PC. Nous avons procédé de la même manière qu'au paragraphe précédent et constaté que comme l'HDDA, le MPDDA attaque le PC et laisse l'empreinte de sa goutte en relief dans ce dernier. L'absence d'interphase visible peut être due au fait que le MPDDA attaque moins le PC que le HDDA, à l'absence de solvants, ou bien que au fait que le contraste n'est pas suffisant.

Précisons que nous n'avons rien pu observer non plus en diffraction des neutrons aux petits angles ni en AFM. Nous supposons que l'hétérogénéité de la matrice polymère est trop fine ou trop diffuse pour être visible par ces techniques.

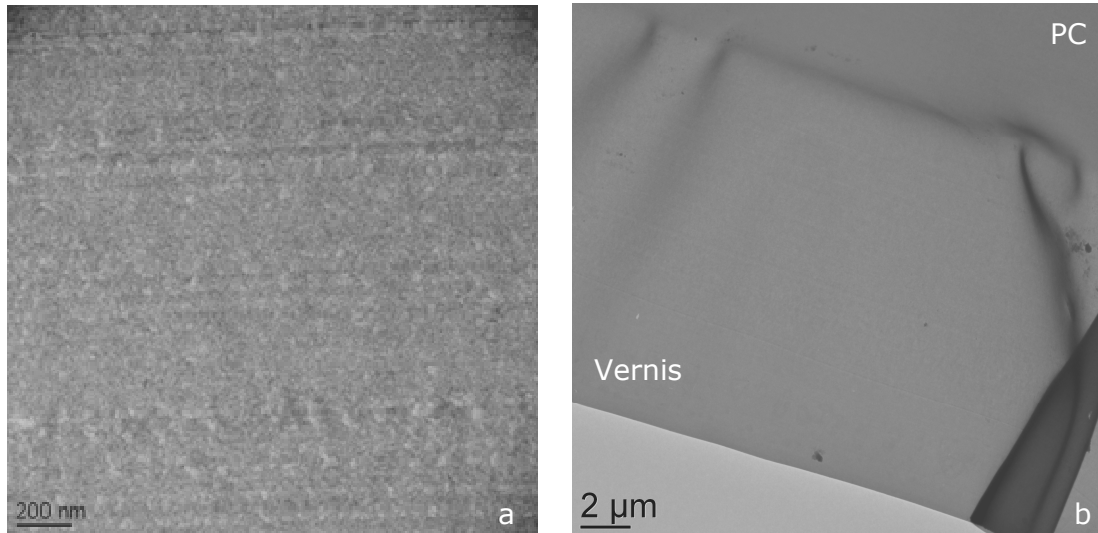


Figure 2-9 : Clichés MET du vernis standard pétro-sourcé ; a) film libre de 150μm, marqué à l'APT pH 4 ; b) revêtement de 15μm déposé sur PC préalablement étuvé à 70°C

A.III.4. Analyse DRX des deux vernis

Dans la littérature, nous avons trouvé deux articles de Barszczewska-Rybarek ^[BAR09, BAR13] dans lequel l'auteur étudie la morphologie de réseaux (méth)acrylate photo-réticulés réduits en poudre, par diffraction des rayons X. En utilisant l'équation de Scherrer (Equation 2-2), l'auteur calcule la taille apparente des agglomérats de microgels.

$$D_c = \frac{k\lambda_r}{\beta_d \cos \theta} \quad \text{Équation 2-2}$$

avec D_c la taille apparente des clusters de microgel, k une constante dépendant de la direction du réseau et de la morphologie des cristallites (nous considérons que $k=1$, autrement dit que les clusters sont des sphères parfaites), λ_r la longueur d'onde de la radiation, θ la moitié de l'angle entre la radiation incidente et la radiation diffractée, β_d la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré.

Nous n'avons pas trouvé d'autres travaux faisant part de l'observation de la structure de réseaux polymères par diffraction des rayons X. Nous avons tout de même souhaité vérifier si une éventuelle structure est observable pour nos échantillons.

Nous avons donc effectué des analyses de diffraction des rayons X (DRX) aux grands angles. Ces analyses ont été réalisées avec un diffractomètre Bruker D8 Advance, au centre de diffractométrie H. Longchambon. Un monochromateur incliné en quartz a été utilisé afin de sélectionner la raie K_{α} du cuivre (longueur d'onde : 0,15406 nm). Les analyses ont été effectuées avec une géométrie de type Bragg-Brentano, un courant de 45 mA et une tension de 33 kV. La gamme d'angles étudiés (2θ) varie de 4,5 à 50°. Les diffractogrammes ont été analysés et déconvolués avec le logiciel Fityk. Ces analyses ont été réalisées par Ruben Vera, du centre de diffractométrie H. Longchambon, et Sébastien Livi, maître de conférences au laboratoire IMP@INSA.

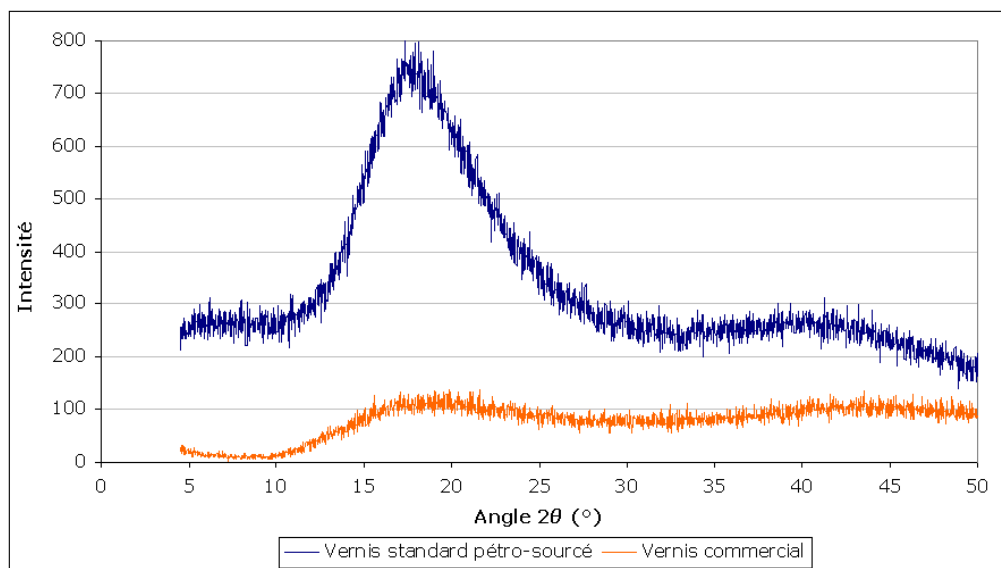


Figure 2-10 : Diffractogrammes obtenus pour les vernis standard pétro-sourcé et commercial

Nous constatons l'existence de larges « pics » de diffraction pour les deux échantillons (cf. Figure 2-10). De la même manière que Barszczewska-Rybarek ^[BAR09, BAR13], nous avons calculé la taille apparente des agglomérats de microgels à l'aide de

l'équation de Scherrer, en négligeant la largeur instrumentale (cf. Tableau 2-6). Pour le vernis commercial, seule une taille apparente est observée, alors que pour le vernis standard pétro-sourcé, la déconvolution nous permet d'en calculer trois. Peut être est-ce dû à la moins grande complexité de la formulation de ce dernier par rapport au vernis commercial ? Barszczewska-Rybarek ^[BAR13] observe pour ses systèmes acrylate trois types d'agglomérats de tailles apparentes différentes, mais ne précise pas avoir étudié les diffractogrammes en les déconvoluant à l'aide d'un logiciel spécialisé. Le manque de littérature à ce sujet ne nous permet pas d'approfondir nos conclusions.

		Vernis commercial	Vernis standard pétro-sourcé
Pic n°1	Angle 2θ (°)	19,3	17,5
	D_c (nm)	0,9	1,5
Pic n°2	Angle 2θ (°)	-	21,4
	D_c (nm)	-	0,9
Pic n°3	Angle 2θ (°)	-	40,3
	D_c (nm)	-	0,6

Tableau 2-6 : Analyse des diffractogrammes obtenus pour les vernis standard pétro-sourcé et commercial

A.IV. Etude du comportement thermomécanique des vernis

Après nous être intéressés à la morphologie des matériaux obtenus par photopolymérisation des vernis étudiés, nous allons étudier leurs propriétés thermomécaniques.

A.IV.1. Conditions expérimentales des DTMA

Nous avons étudié le comportement thermomécanique des films libres par analyse thermomécanique dynamique (DTMA) en mode tension, à l'aide d'un appareil TRITON. Les conditions opératoires sont les suivantes : espacement entre les mors : 2,5mm ; largeur de l'échantillon : comprise entre 5 et 10mm ; fréquence : 1Hz ; gamme de température d'étude : de -90 à 300°C ; rampe de température : 3°C.min⁻¹

(la rampe n'est régulière qu'au-delà de 0°C) ; déformation : 0,1%. Nous avons vérifié qu'à cette déformation, les échantillons restent dans leur domaine linéaire. Pour chacun d'entre eux, au moins trois analyses concordantes ont été effectuées. Ces conditions expérimentales ont été conservées pour toutes les analyses DTMA réalisées dans le cadre de nos travaux.

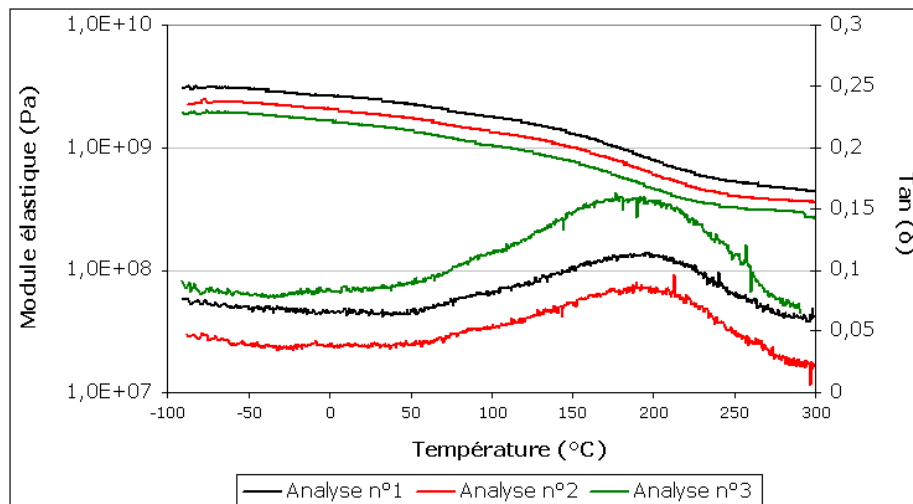


Figure 2-11 : Module élastique obtenu lors de trois analyses DTMA du même matériau

Précisons que l'appareillage utilisé, de par sa conception, ne permet pas d'obtenir des valeurs très précises du module au plateau caoutchoutique. Comme nous pouvons le constater Figure 2-11, nous observons pour certains échantillons une faible reproductibilité des modules, contrairement aux courbes de $\tan(\delta)$. C'est pourquoi nous ne discuterons du module élastique des échantillons qu'avec précaution, et nous nous abstiendrons volontairement de faire des calculs à partir de sa valeur au plateau caoutchoutique.

Ajoutons que lors des DTMA, les échantillons subissent des recuits pouvant modifier leurs propriétés thermomécaniques, mais cet effet reste faible pour nos échantillons.

A.IV.2. Résultats des analyses DTMA

L'évolution du module élastique et de la tangente de l'angle de perte (δ) des films libres obtenus à partir des vernis standard pétro-sourcé et commercial sont présentés Figure 2-12. La relaxation mécanique principale des matériaux est illustrée par la variation de $\tan(\delta)$; nous n'observons pas de relaxation mécanique secondaire.

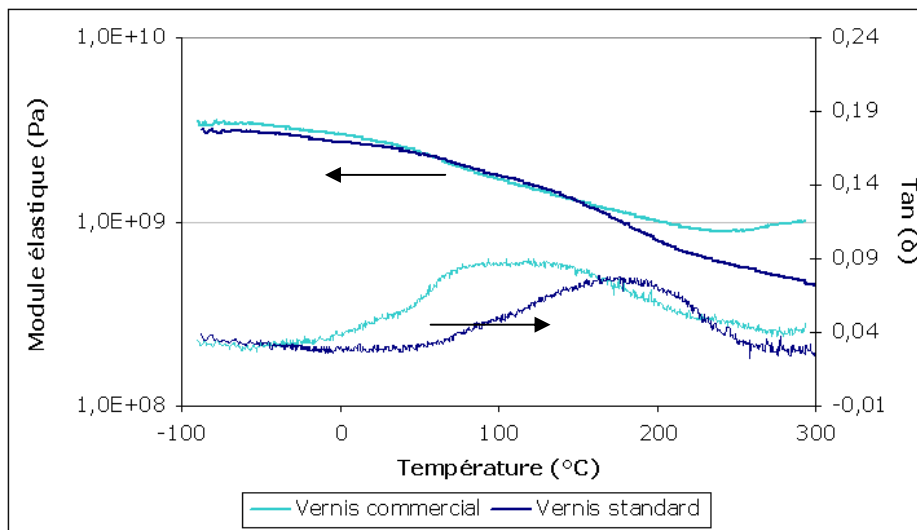


Figure 2-12 : DTMA des films libres (150µm) obtenus à partir des vernis standard pétro-sourcé et commercial

Au vu des erreurs pouvant être observées pour un même échantillon (cf. § A.IV.1.), nous ne pouvons pas conclure avec certitude qu'à l'état caoutchoutique, le module élastique du vernis commercial est réellement plus élevé que celui du vernis standard pétro-sourcé ; nous pouvons seulement indiquer qu'il lui est supérieur ou égal. Notons que le module élastique du vernis commercial semble ré-augmenter après 250°C, mais nous ne savons pas s'il s'agit d'une reprise de polymérisation ou d'un artefact de mesure. Nous constatons toutefois que pour les deux matériaux étudiés, la perte de module entre les états caoutchoutique et vitreux est inférieure à une décade. Sachant que le module vitreux est classiquement de l'ordre du giga

Pascal, nous en déduisons que le module élastique au plateau caoutchoutique est aussi très élevé, de l'ordre de 10^8 Pa. Ceci est un premier point qui s'avère important pour la résistance aux endommagements, puisque qu'un module élastique élevé permet de limiter la pénétration d'un indenteur dans le matériau.

Un deuxième point concerne la largeur de la relaxation mécanique principale. Celle-ci s'étale sur un large domaine de température, ce qui indique une large distribution de temps de relaxation au sein des matériaux étudiés. Ainsi, les propriétés mécaniques de ces derniers ne varient pas de façon brusque au passage de cette relaxation. Le cas contraire aurait pu être dommageable d'un point de vue applicatif.

Enfin, un troisième point important concerne la position en température de la relaxation mécanique principale. Le Tableau 2-7 regroupe les caractéristiques (moyennes) de cette relaxation pour chacun des vernis étudiés ; il s'agit de la température à son maximum et de sa largeur à mi-hauteur. Nous constatons que la relaxation mécanique principale du vernis commercial est élargie vers de plus basses températures par rapport à celle du vernis standard pétro-sourcé ; en effet, elle débute vers 50°C pour ce dernier, mais avant 0°C pour le vernis commercial. Rappelons que dans cette zone de relaxation, les chaînes polymères acquièrent progressivement de la mobilité ; autrement dit, le matériau acquiert une certaine capacité d'« amortissement », si nous pouvons le désigner ainsi dans le cas de réseaux polymères, qui est essentielle dans le cas des revêtements de protection qui doivent être certes durs mais non cassants. Ainsi à température ambiante et pour une sollicitation de 1Hz, le vernis standard pétro-sourcé est entièrement à l'état vitreux alors que le vernis commercial, qui est déjà dans sa relaxation mécanique, présente une certaine capacité d'« amortissement ». Nous pouvons supposer que la plus grande largeur de la relaxation mécanique principale pour le vernis commercial est liée à la plus grande diversité de monomères entrant dans sa composition, ce qui implique une plus grande hétérogénéité et donc une plus large gamme de temps de relaxation.

Les analyses effectuées nous indiquent donc que les matériaux obtenus par photopolymérisation des vernis liquides standard pétro-sourcé et commercial n'ont pas le

même comportement thermomécanique, essentiellement du point de vue de leur relaxation mécanique.

	Température au maximum	Largeur à mi- hauteur
Vernis commercial	113°C	150°C
Vernis standard pétro- sourcé	176°C	115°C

Tableau 2-7 : Caractéristiques de la relaxation mécanique principale des vernis standard pétro-sourcé et commercial

A.V. Etude de la résistance à la rayure des vernis

Après avoir comparé les propriétés thermomécaniques des vernis standard pétro-sourcé et commercial, intéressons-nous à leur résistance à la rayure.

A.V.1. Conditions expérimentales et mode opératoire

Nous n'allons pas détailler le principe du test de micro-scratch, brièvement rappelé Figure 2-13, puisque cela a déjà été fait au Chapitre 1 (cf. § B.I.2.b.). Nous allons simplement préciser les conditions et le mode opératoire utilisés, qui s'appliquent à tous les tests de micro-scratch réalisés au cours de nos travaux.

Les essais ont été réalisés chez Arkema avec un Micro-Scratch Tester de marque CSM, piloté par le logiciel Scratch 4.40. L'indenteur utilisé est en diamant et de type Rockwell, défini par son angle de cône (120°) et par le rayon de sa sphère (100µm) (cf. Figure 2-14).

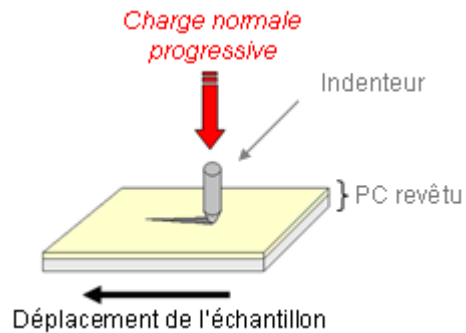


Figure 2-13 : Schéma explicatif de la réalisation de la rayure au cours d'un test de micro-scratch

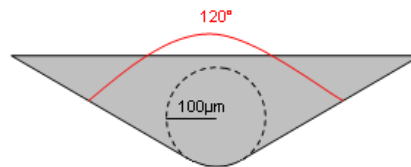


Figure 2-14 : Représentation schématique de l'indenteur utilisé

Afin de comparer la résistance à la rayure des différents vernis étudiés, nous avons choisi de travailler à charge croissante.

Les analyses sont réalisées à 23°C et 50% d'humidité relative, sur des échantillons ayant été stockés dans ces conditions pendant au moins deux jours. Un pré-scan et un post-scan sont effectués avec une charge normale de 0,03N, de façon à déterminer le relief de l'échantillon avant le passage de l'indenteur et après avoir effectué la rayure. Cette dernière de longueur 4mm, est quant à elle réalisée en appliquant une charge progressive de 0,03 à 10N, la rampe de charge étant de 20N.min⁻¹ et la vitesse de déplacement de 8mm.min⁻¹.

En fin d'analyse, le logiciel fournit les courbes de profondeur de pénétration de l'indenteur (P_d) et de profondeur résiduelle de la rayure (R_d) en fonction de la force appliquée. La recouvrance élastique (R_e), qui traduit l'aptitude du revêtement à recouvrer sa forme initiale après le passage de l'indenteur, peut alors être calculée de la façon suivante :

$$R_e = \frac{(P_d - R_d)}{P_d} \cdot 100 \quad \text{Équation 2-3}$$

L'appareillage est muni d'un microscope optique ; il permet d'une part d'analyser la surface du revêtement avant la rayure, afin de s'assurer de l'absence d'obstacle sur le trajet de l'indenteur. D'autre part, il offre la possibilité d'observer la rayure réalisée ainsi que les éventuelles craquelures générées, et de déterminer les charges critiques correspondant à l'apparition de ces dernières.

Afin de comparer la résistance à la rayure des vernis, nous nous sommes attachés aux critères suivants :

- la profondeur résiduelle ;
- la profondeur indentée ;
- la recouvrance élastique ;
- la nature de l'endommagement (forme des craquelures) ;
- les 1^{ère} et 2^{ème} charges critiques, correspondant aux charges normales auxquelles apparaissent respectivement les deux premières craquelures.

Dans le cadre de l'étude de revêtements de protection contre la rayure, l'efficacité de ceux-ci est d'autant meilleure que la profondeur résiduelle est faible et les charges critiques élevées (ou inexistantes). La profondeur résiduelle dépend de la profondeur indentée, qui est d'autant moins importante que le matériau résiste à la pénétration de l'indenteur, ainsi que de la recouvrance élastique.

Précisons par ailleurs que même si nous avons travaillé à charge constante, nous n'aurions pas été en mesure de calculer les duretés « scratch » ou tangentielle (cf. Chapitre 1, § B.I.2.b.), car l'équipement à notre disposition ne nous offre pas la possibilité de déterminer l'aire de contact ni sa projection.

Nous avons vu au Chapitre 1 que le substrat peut avoir une influence sur les résultats des tests de scratch. C'est pourquoi nous avons certes étudié l'efficacité des vernis en tant que revêtements (faible épaisseur), mais aussi la résistance à la rayure intrinsèque du matériau (épaisseur importante). Nous avons donc réalisé pour chaque vernis deux séries de tests :

- des tests de scratch sur les vernis déposés à environ 20µm sur PC, dans le but d'étudier la résistance à la rayure des revêtements. Notons que l'épaisseur est en réalité inférieure à 20µm, comme nous avons pu le constater en MET.
- des tests sur les vernis déposés à 150µm sur PC, afin d'étudier la résistance à la rayure intrinsèque des matériaux. Nous supposons qu'à cette épaisseur, le substrat n'a pas d'influence. Selon la règle communément admise (cf. Chapitre 1, § B.I.2.c.) la profondeur d'indentation doit être inférieure à $1/10^{\text{ème}}$ de l'épaisseur du revêtement pour s'affranchir de l'effet du substrat. Comme nous l'avons vu dans la littérature pour les tests d'indentation, dans le cas des polymères, nous pouvons accepter une profondeur d'indentation allant jusqu'à $1/4$ de l'épaisseur. Bien que cette profondeur d'indentation ait été dépassée à haute charge, nous n'avons pas remarqué de changement de comportement.

Pour chaque échantillon, 5 rayures au minimum sont réalisées. Afin de mener une étude statistique, étant donné que les tests sont effectués à charge croissante, nous devons sélectionner les charges normales pour lesquelles nous allons étudier les résultats. Dans le cas des revêtements de faible épaisseur, nous avons choisi 0,5N et 1,3N, qui sont des valeurs inférieures à la première charge critique pour tous les matériaux étudiés. Dans le cas des matériaux épais, nous avons choisi 1,5N, 3,5N et 9N. A ces charges, les résultats sont analysés selon la méthode détaillée à l'Annexe B. Les intervalles de confiance sont donnés à 95%.

A.V.2. Résultats expérimentaux

A.V.2.a. Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux

Afin d'étudier la résistance à la rayure intrinsèque des matériaux, nous avons effectué des tests de micro-scratch sur les vernis photo-polymérisés en grande épaisseur (150µm) sur PC. Précisons que dans le cas du vernis commercial, l'épaisseur n'est pas aussi bien maîtrisée que dans le cas du vernis standard pétro-sourcé. Toutefois, nous considérons qu'il est suffisamment épais pour que le substrat n'ait pas d'influence et que nous étudions bien le matériau en lui-même.

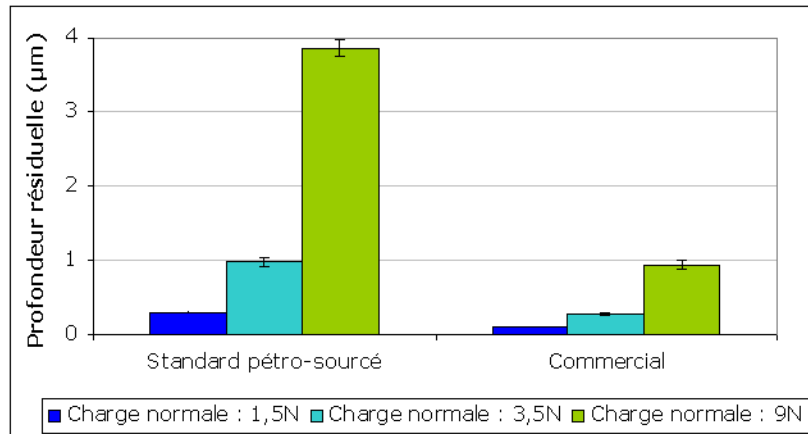


Figure 2-15 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure, pour les vernis standard pétro-sourcé et commercial déposés en grande épaisseur (~150µm) sur PC

Comme nous pouvons le constater Figure 2-15, après le test de scratch, la rayure générée est beaucoup plus profonde pour le vernis standard pétro-sourcé que pour le vernis commercial, de presque 4µm. Autrement dit pour ce dernier, l'endommagement résiduel est plus limité ; d'ailleurs les rayures sont nettement moins visibles à l'œil nu. Ceci est lié à la fois à la plus faible profondeur indentée et à la plus grande recouvrance élastique du matériau commercial (cf. Tableau 2-8).

Vernis	Charge normale : 1,5N		Charge normale : 3,5N		Charge normale : 9N	
	P_d (µm)	R_e (%)	P_d (µm)	R_e (%)	P_d (µm)	R_e (%)
Standard pétro-sourcé	12,83 +/- 0,14	97,68 +/- 0,22	26,47 +/- 0,36	96,29 +/- 0,26	57,62 +/- 2,07	93,28 +/- 0,27
Commercial	9,72 +/- 0,15	99,07 +/- 0,17	19,30 +/- 0,39	98,60 +/- 0,12	43,59 +/- 1,59	97,83 +/- 0,11

Tableau 2-8 : Récapitulatif des résultats des tests de scratch pour les vernis standard pétro-sourcé et commercial, déposés à environ ~150µm sur PC

La photo-polymérisation des deux vernis liquides conduit à des réseaux polymères, mais ces derniers sont a priori assez différents. Rappelons en effet que :

- Nous avons constaté en DTMA que le vernis commercial est déjà dans sa relaxation mécanique à température ambiante, alors que le vernis standard pétro-sourcé est encore à l'état vitreux.
- Le vernis commercial est composé d'une plus grande diversité de monomères multifonctionnels et d'un taux de diacrylates plus faible que le vernis standard pétro-sourcé. Autrement dit, le réseau formé dans le cas du vernis commercial présente certainement à la fois des nœuds de réticulation plus rapprochés les uns des autres, mais aussi des fonctions acrylate pendantes n'ayant pas réagi. Nous observons d'ailleurs en IRTF une bande acrylate nettement visible après photo-polymérisation pour le vernis commercial, alors qu'elle est extrêmement faible pour le standard pétro-sourcé. La structure des réseaux est donc différente.
- Le vernis commercial contient des nanoparticules de silice alors que le standard pétro-sourcé n'est pas chargé. Ces charges peuvent jouer un rôle de nœuds de réticulation si elles sont liées de façon covalente au réseau, mais aussi avoir une influence sur les propriétés du matériau, par exemple sur la dureté ou le module élastique au plateau caoutchoutique (cf. Chapitre 1, § B.II.3.).

Ces différents points peuvent contribuer aux différences de résistance à la rayure observées, mais nous ne sommes pas en mesure d'établir précisément leur effet éventuel ni de le quantifier.

A.V.2.b. Résistance à la rayure des revêtements

Intéressons-nous à présent à la résistance à la rayure des vernis en tant que revêtements. Nous avons constaté par MET que l'épaisseur du vernis commercial est plutôt de 30 μ m environ au lieu de 20 μ m. Etant donné la difficulté d'obtenir une épaisseur précise avec ce vernis et au vu de nos moyens techniques, nous avons pris le parti d'étudier le revêtement standard pétro-sourcé à une épaisseur d'environ 35 μ m sur PC (épaisseur déterminée par MET) ; pour des raisons liées au matériel disponible, nous n'avons pas pu obtenir une épaisseur plus proche de 30 μ m.

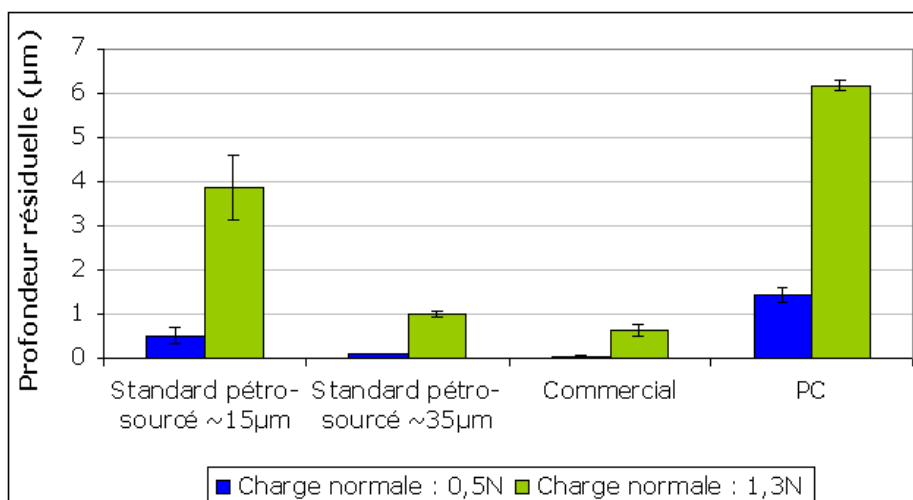


Figure 2-16 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure, pour les vernis standard pétro-sourcé et commercial déposés en faible épaisseur sur PC

Revêtement	Charge normale : 0,5N		Charge normale : 1,3N		1ère charge critique	2ème charge critique
	P_d (µm)	R_e (%)	P_d (µm)	R_e (%)		
Pétro-sourcé ~15µm	6,48 +/- 0,11	91,75 +/- 3,08	16,99 +/- 0,29	77,18 +/- 2,54	1,93 +/- 0,50	2,43 +/- 0,50
Pétro-sourcé ~35µm	5,21 +/- 0,04	97,89 +/- 0,09	13,59 +/- 0,13	92,56 +/- 0,57	4,89 +/- 1,06	5,49 +/- 1,16
Commercial ~30µm	4,74 +/- 0,13	98,99 +/- 0,48	13,01 +/- 0,40	94,95 +/- 1,09	3,69 +/- 0,62	3,85 +/- 0,52
Substrat PC non revêtu	7,09 +/- 0,22	79,70 +/- 1,98	17,49 +/- 0,39	64,71 +/- 0,67	Aucune craquelure observée	

Tableau 2-9 : Récapitulatif des résultats des tests de scratch pour le PC ainsi que pour les vernis standard pétro-sourcé et commercial, déposés en faible épaisseur sur PC

Nous constatons Figure 2-16 que la profondeur de la rayure après le test de scratch est très importante pour le PC non revêtu, elle fait plus de 6µm lorsque la charge normale est de 1,3N. En revanche, les vernis testés permettent de la limiter et

présentent donc une certaine efficacité contre la rayure. Nous constatons en particulier que le vernis commercial tend à être plus efficace que le vernis standard pétro-sourcé, car bien que son épaisseur soit plus faible (30 μ m contre 35 μ m), la rayure est légèrement moins profonde. Ceci résulte d'une profondeur indentée un peu moins importante et d'une recouvrance élastique un peu plus élevée, comme nous pouvons le constater dans le Tableau 2-9. Rappelons qu'un vernis efficace doit permettre de protéger le substrat tout en étant déposé sur celui-ci en faible épaisseur.

Grâce à l'étude des deux revêtements obtenus à partir du vernis standard pétro-sourcé, nous pouvons observer l'influence de l'épaisseur sur la résistance à la rayure. Lorsque cette épaisseur diminue, le vernis protège moins bien le substrat, ce qui se traduit par une augmentation des profondeurs indentée et résiduelle ainsi que de la recouvrance élastique. Ceci est dû à l'influence du substrat, qui devient de plus en plus importante lorsque l'épaisseur du revêtement diminue. Au vu de ces remarques, nous pouvons raisonnablement supposer qu'un revêtement pétro-sourcé standard de 30 μ m présenterait une résistance à la rayure moins bonne que celle du revêtement de 35 μ m. Ceci semble donc apporter un argument de plus en faveur de la meilleure efficacité du vernis commercial contre la rayure par rapport au vernis standard pétro-sourcé. Nous supposons que cette meilleure performance est due aux mêmes facteurs que dans le cas des matériaux de forte épaisseur.

En revanche en ce qui concerne les 1^{ère} et 2^{ème} charges critiques (cf. Tableau 2-9), correspondant respectivement à l'apparition de la 1^{ère} et de la 2^{ème} craquelure, il semble difficile de conclure de façon certaine. Ceci est dû d'une part aux incertitudes, et d'autre part au fait qu'à 35 μ m, le revêtement standard pétro-sourcé présente des charges critiques plus élevées que le commercial ; nous ne pouvons en déduire ce qu'il en serait pour un revêtement standard pétro-sourcé de 30 μ m. Rappelons qu'un des critères d'efficacité d'un revêtement de protection contre la rayure efficace est l'absence de formation de craquelures, ou l'apparition de ces dernières pour une charge normale élevée.

A.V.2.c. Observation des craquelures générées

Pour les revêtements de forte épaisseur (150 μm), nous n'observons pas de formation de craquelures. En revanche pour les revêtements de faible épaisseur, des craquelures sont générées. La Figure 2-17 illustre les observations réalisées. Pour les deux types de vernis, les craquelures sont de type fragile ; leur forme est schématisée Figure 2-18. Dans la littérature, peu d'auteurs traitent de la forme des craquelures et des informations qu'elles peuvent nous fournir. Nous allons toutefois faire le point sur ce que nous avons pu trouver.

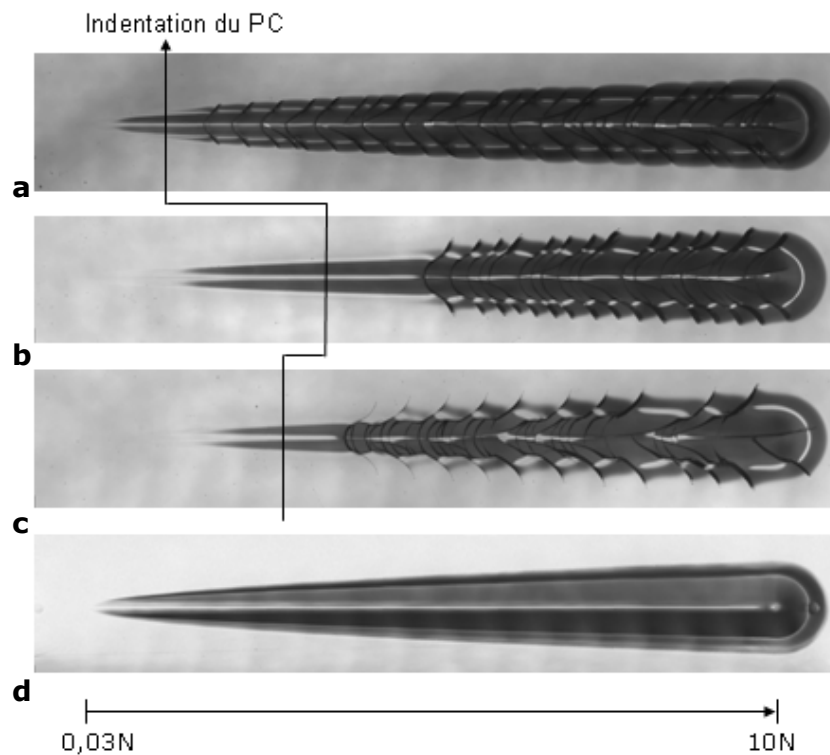


Figure 2-17 : Observation au microscope optique des rayures réalisées sur les revêtements standard pétro-sourcé (a : 15 μm ; b : 35 μm) et commercial (c : 30 μm) déposés sur PC, ainsi que sur le PC non revêtu (d)

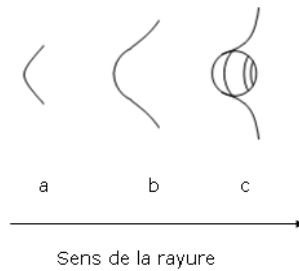


Figure 2-18 : Schématisation des craquelures observées pour les revêtements déposés sur PC ; a) standard pétro-sourcé 15 μ m, b) même vernis 35 μ m, c) vernis commercial 30 μ m

Les craquelures observées dans le cas du revêtement standard pétro-sourcé (15 μ m) sont partiellement coniques (paraboliques), concaves par rapport à la direction de la rayure. Caro *et al.* ^[CAR11] ainsi que Jardret *et al.* ^[JAR03] ont observé ce type de craquelures au cours de leurs travaux (cf. Figure 2-19). En faisant le lien avec la traction uni-axiale, ces derniers auteurs avancent l'explication suivante quant à la formation de ces craquelures : lors de la réalisation de la rayure, une zone de compression est générée à l'avant de l'indenteur ; ce dernier étirant le matériau, des contraintes ductiles se développent à son arrière. Lorsque ces contraintes atteignent la force ductile limite correspondant à la fracture du matériau (transition ductile/fragile), une craquelure se forme et les contraintes ductiles sont partiellement relâchées. Elles augmentent alors à nouveau à cause du contact de glissement jusqu'à ce qu'un nouveau chevron se forme, et ainsi de suite. ^[CAR11, JAR03]

Dans le cas du revêtement standard pétro-sourcé déposé à 35 μ m sur PC, les craquelures sont plus arrondies au centre du sillon, mais elles semblent a priori toujours du même type (cf. Figure 2-18). Ainsi la forme des craquelures ne semble pas dépendre de l'épaisseur du revêtement, en revanche cette dernière tend plutôt à modifier leur aspect (leur angle ou leur définition par exemple). En particulier, la littérature ^[FRA67, LAW67] indique que l'angle des craquelures est lié au coefficient de friction du matériau rayé par l'indenteur, ce qui laisse à penser que l'épaisseur pourrait avoir un impact sur ce coefficient. Toutefois dans notre cas, cet angle

semble aussi évoluer le long de la rayure, autrement dit avec la charge normale appliquée.

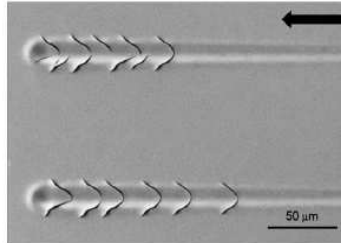


Figure 2-19 : Craquelures partiellement coniques observées pour un revêtement à matrice polyuréthane/polysiloxane contenant des nanoparticules d'oxyde d'étain, de titane et d'antimoine ; la flèche indique le sens de la rayure ^[CAR11]

Les craquelures observées dans le cas du revêtement commercial au début de la rayure font penser à des « craquelures de Hertz » (cf. Figure 2-18 et Figure 2-20). Celles-ci sont de forme circulaire, les cercles pouvant être fermés si le coefficient de friction, défini comme le rapport entre la force de friction et la charge normale, est très faible. Contrairement aux craquelures partiellement coniques, celles d'Hertz peuvent se chevaucher. Par ailleurs, leur propagation au-delà de la largeur du sillon est sensible au coefficient de friction. Ces craquelures apparaissent sous l'effet de la contrainte radiale produite par la force normale appliquée sur le matériau par l'indenteur ^[BUL91, CAR11], et se propagent depuis la surface jusqu'au cœur du revêtement.

Précisons qu'il n'est pas impossible que le revêtement commercial présente en effet un faible coefficient de friction, puisque qu'il pourrait éventuellement contenir un ou des additifs (par exemple de type tensio-actif) ne figurant pas explicitement dans sa fiche de données de sécurité, ayant une influence sur ce coefficient.

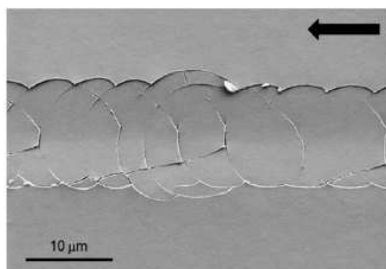


Figure 2-20 : Craquelures de Hertz pour un revêtement de type polysiloxane contenant de la nano-silice ; la flèche indique le sens de la rayure ^[CAR11]

Pour le PC non revêtu, aucune craquelure n'est observée (cf. Figure 2-17) ; l'indenteur pénètre continuellement dans le matériau thermoplastique. Nous supposons que le champ de contraintes généré dans ce dernier n'atteint pas la limite ductile/fragile.

Il ressort de nos recherches bibliographiques que la forme des craquelures générées lors de la rayure d'un revêtement dépend fortement du champ de contraintes généré par l'indenteur au sein du matériau. Cela semble indiquer que ce champ est différent pour les deux types de revêtements, ce qui ne semble pas illogique au vu des différences que présentent les réseaux, comme nous l'avons déjà évoqué dans le paragraphe concernant la résistance intrinsèque des matériaux (cf. A.V.2.a).

A.VI. Conclusion de l'étude comparative

Nous avons cherché à évaluer les propriétés du vernis standard pétro-sourcé en le comparant à un vernis commercial reconnu pour ses propriétés de protection. Les différences majeures entre ces deux vernis en termes de formulation résident dans la présence de solvants, de nanoparticules, d'une plus grande diversité de monomères et de la plus grande fonctionnalité de ces derniers dans le vernis commercial par rapport au vernis standard pétro-sourcé.

L'analyse de la morphologie des matériaux photo-polymérisés par MET ne révèle aucune organisation particulière (séparation de phase, micro-domaines) de la

matrice polymère. En revanche, nous observons en DRX l'existence de « pics » que nous supposons être liés à l'existence d'agglomérats de microgels ; dans le cas du vernis pétro-sourcé, nous observons différentes tailles apparentes d'agglomérats, alors que nous n'en observons qu'une seule pour le vernis commercial. Les nano-charges de silice présentes dans ce dernier sont dispersées de manière homogène. Notons tout de même que dans le cas du film libre de 150 μ m, une monocouche de particules est observée au niveau de la face en contact avec le verre, certainement due à l'affinité des charges pour ce dernier.

Grâce aux analyses thermomécaniques, nous avons pu observer que les deux matériaux étudiés présentent une large distribution de temps de relaxation ; ceci indique l'existence d'une certaine hétérogénéité, confirmée par nos observations en DRX. Ces analyses nous ont aussi permis de constater que le module élastique de ces matériaux est élevé. Cependant, la différence notable de comportement thermomécanique à 1Hz entre les deux matériaux étudiés réside dans le fait que le vernis standard pétro-sourcé est à l'état vitreux à température ambiante alors que le vernis commercial est déjà dans sa relaxation mécanique ; ce dernier peut donc mieux amortir les sollicitations mécaniques.

En ce qui concerne la résistance à la rayure, nous avons constaté une meilleure performance du vernis commercial lors de l'étude des propriétés intrinsèques des matériaux, à la fois en termes de profondeurs indentée et résiduelle, ainsi que de recouvrance élastique. Dans le cas des revêtements, ce vernis semble aussi présenter une meilleure résistance à la rayure. La forme des craquelures observées est en revanche très différente entre les deux revêtements étudiés, traduisant la génération de champs de contraintes différents dans les deux cas. Nous associons les différences de comportement à la rayure observées aux différences des réseaux étudiés, liées à la composition et/ou à l'état thermomécanique dans lequel le matériau se trouve à la température du test. Ajoutons que notre étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur d'un revêtement sur sa résistance à la rayure : plus elle est faible, plus l'influence du substrat est notable. Dans notre cas, celle-ci se traduit par une moins bonne résistance à la rayure.

B. Etude de l'influence d'un diluant réactif multicyclique : le TCDDA

Après avoir évalué les propriétés du vernis standard pétro-sourcé par rapport à un vernis commercial spécialement conçu pour protéger des pièces optiques en polycarbonate, nous nous focalisons à présent exclusivement sur les vernis pétro-sourcés à 100% d'extrait sec. Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la modification d'un paramètre du réseau, le taux de monomère diacrylate TCDDA (cf. Figure 2-21), sur les propriétés du vernis.

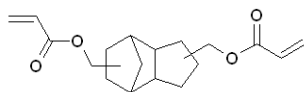


Figure 2-21 : Structure du monomère TCDDA

B.I. Composition des vernis étudiés

Afin d'étudier l'influence propre du monomère tricyclique diacrylate TCDDA, nous avons choisi de faire varier son pourcentage dans le « premix » du vernis en conservant le ratio de concentration massique entre l'autre monomère diacrylate (MPDDA) et l'oligomère (U6A) ; ce ratio est égal à 1,57 (37,9%/24,2% ; cf. Tableau 2-2, p. 80). Les taux de photo-amorceurs dans le vernis n'ont pas été modifiés et restent de 1,5% pour l'Irgacure 184 et de 2,3% pour le Lucirin TPO-L.

Nous avons étudié des vernis contenant respectivement 30,5%, 37,9% (vernis standard pétro-sourcé), 45,3%, 52,9% et 62,9% de TCDDA dans leur « premix ». Nous parlerons de variantes du vernis standard pétro-sourcé. Dans une optique de compréhension et d'approfondissement de nos résultats, nous avons aussi étudié les cas extrêmes de vernis contenant 0% et 100% de TCDDA dans leur « premix ». Les compositions des matrices polymères et de la globalité des vernis sont précisées à l'Annexe C.I.

B.II. Influence sur les propriétés thermomécaniques du matériau

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence du taux de TCDDA sur les propriétés thermomécaniques du vernis. Les courbes de $\tan(\delta)$ obtenues par DTMA des films libres des variantes du vernis standard pétro-sourcé, sont présentées Figure 2-22. Précisons qu'elles ont été décalées verticalement les unes par rapport aux autres afin de faciliter la comparaison ; les valeurs numériques ne doivent donc pas être prises en compte, mais les amplitudes peuvent être comparées. Pour tous les échantillons, nous n'observons qu'une relaxation mécanique principale.

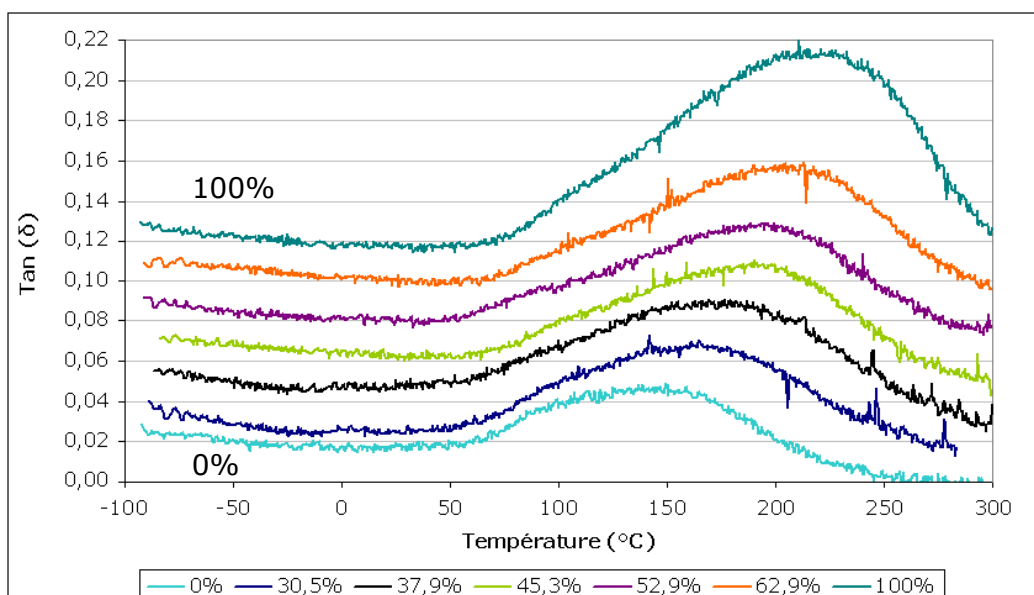


Figure 2-22: Relaxation mécanique principale des variantes du vernis standard pétro-sourcé, contenant différents taux de TCDDA dans leur « premix »

Nous constatons que la température au maximum de la relaxation tend à se décaler vers de plus hautes valeurs lorsque le taux de TCDDA augmente (cf. Figure 2-23), ce qui est dû au squelette multicyclique rigide de ce monomère. En effet, pour que les chaînes polymères puissent commencer à acquérir de la mobilité, il est nécessaire de

leur fournir une énergie plus importante que si le squelette était plus souple. Ainsi, la relaxation mécanique est observée pour des températures plus élevées.

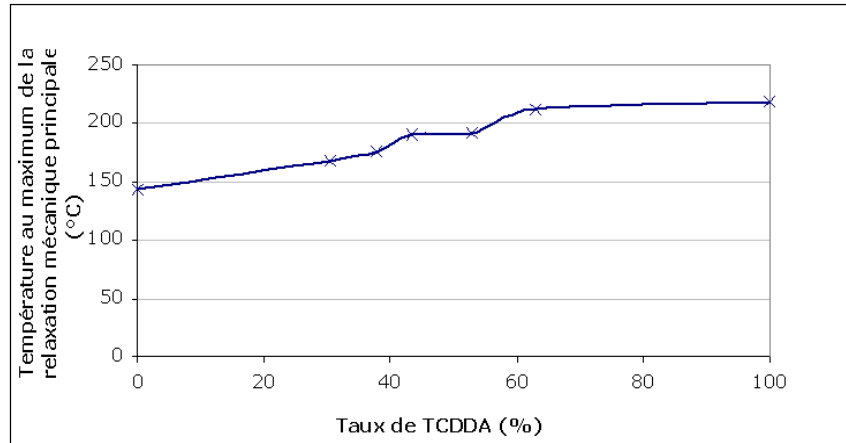


Figure 2-23 : Evolution de la température au maximum moyenne de la relaxation mécanique principale avec le taux de TCDDA

Taux de TCDDA dans le "premix"	Largeur à mi-hauteur
0%	108°C
30,5%	117°C
37,9% (standard)	115°C
45,3%	121°C
52,9%	118°C
62,9%	118°C
100%	134°C

Tableau 2-10 : Evolution de la largeur à mi-hauteur moyenne de la relaxation mécanique principale des variantes du vernis standard pétro-sourcé, en fonction du taux de TCDDA

Pour les variantes du vernis standard pétro-sourcé, à l'exception des cas extrêmes à 0 et 100% de TCDDA, nous remarquons que la largeur de la relaxation mécanique reste similaire (cf. Tableau 2-10), ce qui indique que la largeur de la distribution des temps de relaxation ne varie pas de façon notable. Nous pouvons par ailleurs

remarquer que même pour le monomère diacrylate TCDDA pur (100%), la relaxation mécanique est très large, ce qui illustre bien l'hétérogénéité des réseaux obtenus à partir d'acrylates multi-fonctionnels (cf. A.II.2.a.).

La Figure 2-24 présente l'évolution des modules élastiques pour les différents vernis étudiés. Au vu de la reproductibilité limitée des résultats, nous ne pouvons pas donner de valeurs précises des modules au plateau caoutchoutique. Nous pouvons cependant constater que la variation du taux de TCDDA entre 30,5% et 62,9% ne semble pas avoir d'influence notable sur le module élastique. Par ailleurs, celui du vernis à 0% de TCDDA est plus élevé que ceux des vernis précédemment cités, alors que le module élastique du vernis à 100% de TCDDA est plus faible.

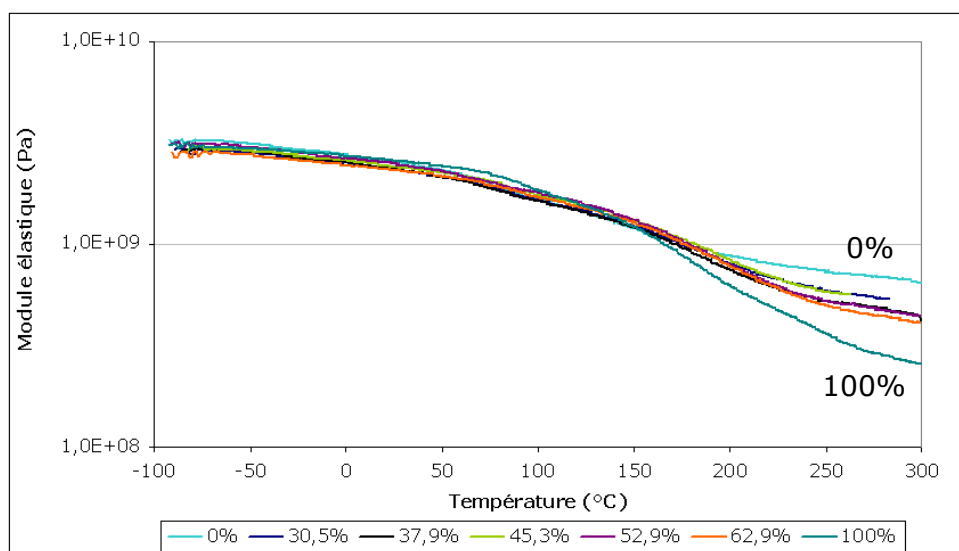


Figure 2-24 : Comparaison des courbes de module élastique des variantes du vernis standard pétro-sourcé, contenant différents taux de TCDDA dans leur « premix »

Nous savons que le module augmente avec la densité de réticulation. Nous allons donc nous intéresser à cette dernière pour les différents vernis étudiés. Pour cela, il est important de prendre en considération le nombre total de doubles liaisons acrylate dans le vernis, mais aussi leur répartition entre les différents monomères.

En effet, à densité de doubles liaisons et taux de conversion comparables, un matériau est d'autant plus réticulé que la fonctionnalité de ses composés est grande. Ainsi, la densité de réticulation du réseau est favorisée par la présence d'oligomère, car ce dernier présente une fonctionnalité très élevée (plus de deux fonctions acrylate par molécule). Nous savons justement que plus le taux de TCDDA augmente, moins le taux d'oligomère est élevé (cf. composition des vernis, § B.I). Nous avons par ailleurs calculé la densité de doubles liaisons acrylate en moles par gramme de vernis pour chacun de ces derniers. Pour cela, nous nous sommes basés sur la composition des « premix » des vernis ainsi que sur des dosages réalisés par ^1H RMN, permettant de déterminer la densité de doubles liaisons acrylate pour chacun des monomères et oligomères. En effet, comme cela a déjà été précisé, nous avons pu constater par RMN et par CES que les monomères et oligomères ne sont pas purs à 100%. Il n'est donc pas rigoureux de se baser sur leur formule brute pour calculer cette densité. La méthode de dosage est décrite à l'Annexe D ; les résultats sont regroupés dans le Tableau 2-11.

Composé	Densité de doubles liaisons acrylate (mol.g⁻¹)	Densité théorique de doubles liaisons acrylate (mol.g⁻¹)
MPDDA	0,0082 +/- 0,0001	0,0089
TCDDA	0,0062 +/- 0,0002	0,0066
U6A	0,0083 +/- 0,0005	-

Tableau 2-11 : Résultats des dosages de densité de doubles liaisons acrylate par ^1H RMN ; intervalles de confiance à 95% calculés selon la méthode décrite à l'Annexe B.

La densité de doubles liaisons acrylate pour chacun des vernis est présentée en fonction du taux de TCDDA dans leur « premix », Figure 2-25. Nous constatons que lorsque ce dernier augmente, la densité de doubles liaisons acrylate diminue.

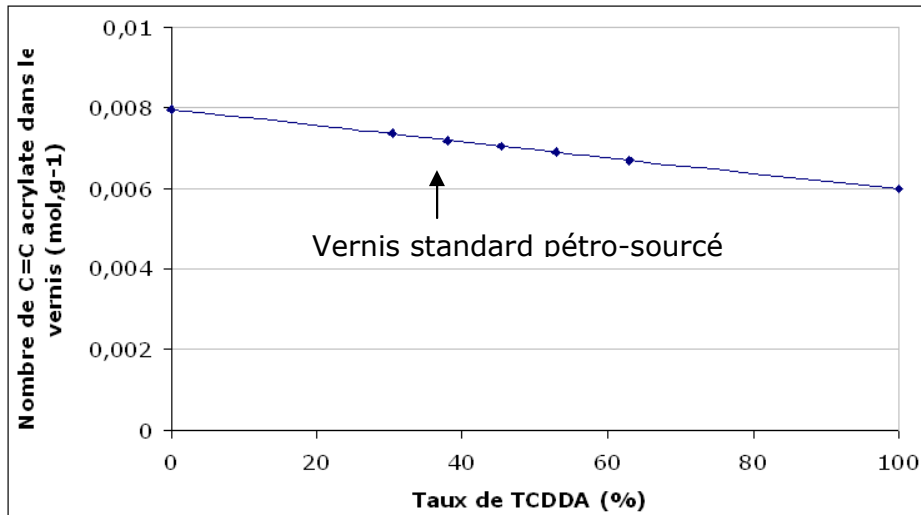


Figure 2-25 : Evolution de la densité de doubles liaisons acrylate dans les variantes du vernis standard pétro-sourcé en fonction du taux de TCDDA contenu dans leur « premix »

Ainsi, plus le taux de TCDDA est élevé dans un vernis, moins il contient d'oligomère multifonctionnel et moins sa densité de doubles liaisons acrylate est élevée. Sachant que tous les vernis sont réticulés à des taux de conversion similaires, nous pouvons raisonnablement supposer que leur densité de réticulation diminue avec le taux de TCDDA, ce qui est en accord avec nos observations concernant les modules élastiques au plateau caoutchoutique.

En conclusion, à l'exception des cas extrêmes à 0 et 100% de TCDDA, la variation du taux de ce dernier dans le « premix » influence essentiellement la position en température de la relaxation mécanique.

B.III. Influence sur la résistance à la rayure

Dans un premier temps nous allons présenter les résultats obtenus pour les matériaux d'épaisseur 150µm ainsi que pour les revêtements de faible épaisseur (une quinzaine de microns), puis nous laisserons place à la discussion.

B.III.1. Résultats expérimentaux

B.III.1.a. Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux

Nous constatons Figure 2-26 que l'augmentation du taux de TCDDA dans la matrice polymère a tendance à conduire à une augmentation de la profondeur de la rayure en fin de test de scratch. Signalons par exemple un écart de plus de $6\mu\text{m}$ de la profondeur résiduelle lorsque le taux de TCDDA passe de 0 à 100%, pour une charge normale de 9N.

Nous remarquons que la profondeur indentée ne dépend pas du taux de TCDDA dans le « premix » (cf. Tableau 2-12). En revanche, comme nous pouvons le constater Figure 2-27, la recouvrance élastique tend à diminuer lorsque ce taux augmente, tendance accentuée par l'augmentation de la charge normale. Cette évolution est en particulier notable pour les extrêmes 0 et 100%, pour lesquels la recouvrance élastique passe de $96,6 \pm 0,4\%$ à $85,0 \pm 0,9\%$ pour une charge normale de 9N. Lorsque le taux de TCDDA est compris entre 30,5% et 62,9%, pour cette même charge normale, la recouvrance élastique évolue de $95,4 \pm 1,7\%$ à $91,0 \pm 0,4\%$.

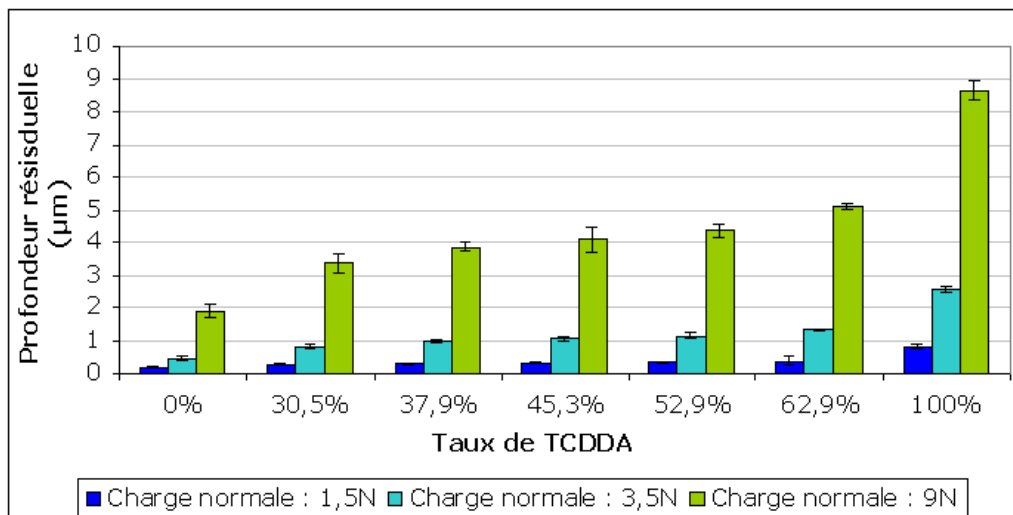


Figure 2-26 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure, pour les variantes du vernis standard pétro-sourcé déposées sur PC à $150\mu\text{m}$

Taux de TCDDA	Profondeur indentée (μm) aux charges normales :		
	1,5N	3,5N	9N
0%	12,58 +/- 0,17	25,55 +/- 0,36	54,80 +/- 0,99
30,5%	12,83 +/- 0,76	26,42 +/- 2,05	54,35 +/- 1,94
37,9% (standard)	12,83 +/- 0,14	26,47 +/- 0,36	57,62 +/- 0,22
45,3%	12,60 +/- 0,12	26,01 +/- 0,38	55,83 +/- 1,30
52,9%	13,75 +/- 1,39	29,01 +/- 3,42	64,87 +/- 9,72
62,9%	12,70 +/- 0,09	26,42 +/- 0,21	56,22 +/- 1,99
100%	12,62 +/- 0,22	26,44 +/- 0,70	57,58 +/- 2,05

Tableau 2-12 : Récapitulatif des profondeurs indentées lors des tests de scratch pour les variantes du vernis standard pétro-sourcé, déposées sur PC à 150 μm

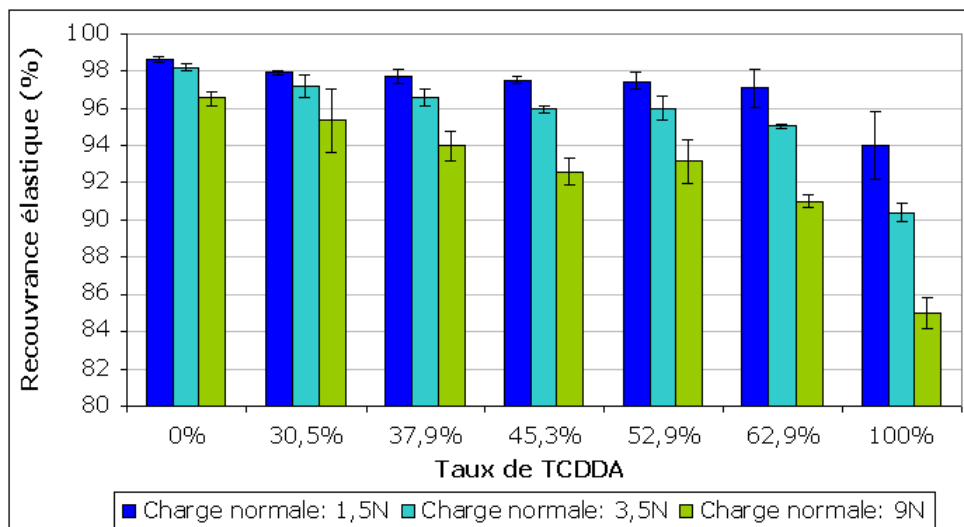


Figure 2-27 : Evolution de la recouvrance élastique des variantes du vernis standard pétro-sourcé, déposées sur PC à 150 μm

B.III.1.b. Résistance à la rayure des revêtements

La Figure 2-28 indique que la profondeur résiduelle de la rayure a tendance à augmenter avec le taux de TCDDA, de plus de 1 μ m lorsque ce dernier passe de 0 à 100% pour une charge normale de 1,3N.

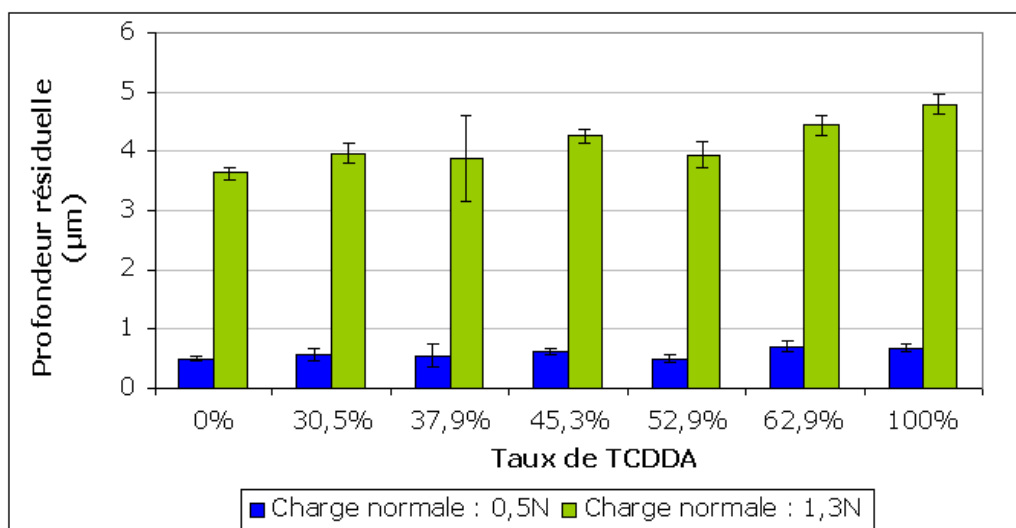


Figure 2-28 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure, pour les variantes du vernis standard pétro-sourcé déposées en faible épaisseur ($\sim 15\mu$ m) sur PC

Les mêmes remarques que pour les matériaux de forte épaisseur peuvent être faites : la profondeur indentée n'est pas dépendante du taux de TCDDA dans le « premix » (cf. Tableau 2-13), mais la recouvrance élastique a tendance à diminuer lorsque ce taux augmente ; elle passe de 78,8 \pm 0,6% à 72,5 \pm 0,9% lorsque le taux de TCDDA passe de 0 à 100% (cf. Figure 2-29). Nous constatons par ailleurs que les valeurs des deux premières charges critiques, présentées dans le Tableau 2-13, suivent la tendance inverse de celle de la recouvrance élastique et augmentent de plus de 1N lorsque le taux de TCDDA passe de 0 à 100%.

Taux TCDDA	Profondeur indentée (μm) aux charges normales :		1 ^{ère} charge critique	2 ^{ème} charge critique
	0,5N	1,3N		
0%	6,48 +/- 0,03	17,20 +/- 0,07	2,00 +/- 0,18	2,43 +/- 0,09
30,5%	6,51 +/- 0,09	17,33 +/- 0,17	2,48 +/- 0,62	3,02 +/- 0,48
37,9% (standard)	6,48 +/- 0,11	16,99 +/- 0,29	1,93 +/- 3,08	2,43 +/- 0,44
45,3%	6,53 +/- 0,03	17,26 +/- 0,09	2,28 +/- 0,37	2,89 +/- 0,32
52,9%	6,47 +/- 0,03	17,15 +/- 0,07	3,21 +/- 0,49	3,70 +/- 0,43
62,9%	6,59 +/- 0,14	17,43 +/- 0,17	2,60 +/- 0,41	3,30 +/- 0,41
100%	6,56 +/- 0,04	17,49 +/- 0,04	3,74 +/- 0,75	4,75 +/- 0,57

Tableau 2-13 : Récapitulatif des profondeurs indentées lors des tests de scratch pour les variantes du vernis standard pétro-sourcé, déposées en faible épaisseur ($\sim 15\mu\text{m}$) sur PC

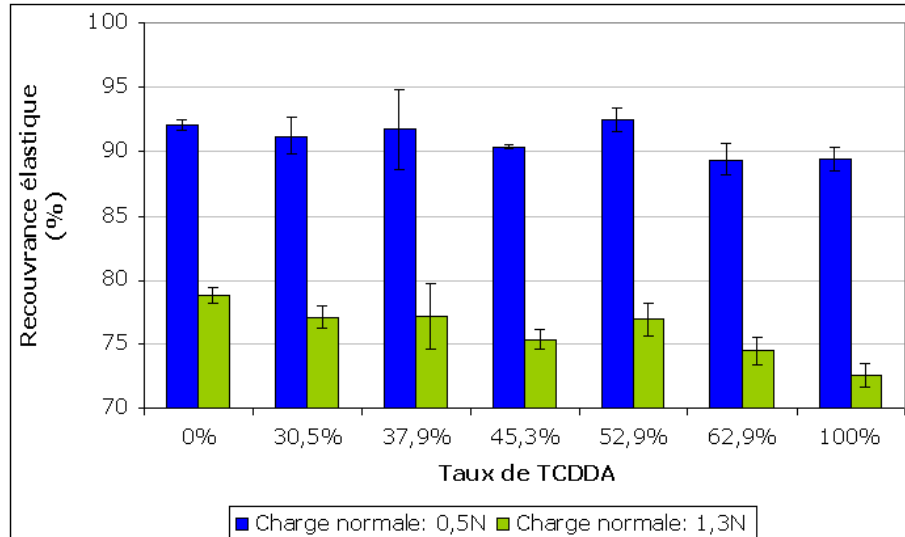


Figure 2-29 : Evolution de la recouvrance élastique des variantes du vernis standard pétro-sourcé, déposées en faible épaisseur ($\sim 15\mu\text{m}$) sur PC

Nous sommes surpris par les résultats obtenus pour le vernis contenant 52,9% de TCDDA dans son « premix », car ils ne suivent pas la tendance globale. Cependant, nous avons noté pour cet échantillon une certaine difficulté à obtenir des résultats reproductibles.

L'observation des rayures réalisées et des craquelures générées ne nous donne pas d'information supplémentaire : elles sont toutes de même forme (partiellement conique).

B.III.2. Discussion

En guise de remarque préalable, précisons que selon les analyses DTMA, tous les matériaux analysés sont dans un état thermomécanique similaire lors de la réalisation des tests de scratch.

Que les vernis soient considérés en tant que revêtements ou en tant que matériaux « massiques », nous constatons que le taux de TCDDA dans le « premix » a essentiellement une influence sur la profondeur résiduelle de la rayure ainsi que sur la recouvrance élastique. Elles ont respectivement tendance à augmenter et à diminuer lorsque ce taux augmente, ce qui indique que le comportement plastique du matériau est accentué. Nous supposons que ceci est lié à la diminution de la densité de réticulation (cf. § B.II) des matériaux lorsque le taux de TCDDA augmente, mais il se peut que la nature du squelette carboné de ce monomère ait aussi une influence sur le comportement observé. Par ailleurs dans le cas des revêtements ($\sim 15\mu\text{m}$), nous notons que l'augmentation du taux de TCDDA dans le « premix » a tendance à augmenter les charges critiques et donc à retarder la transition ductile-fragile ; nous supposons que ceci est aussi lié à la diminution de la densité de réticulation des matériaux. Au vu des résultats obtenus pour les différents vernis testés, le vernis standard pétro-sourcé constitue un compromis entre recouvrance élastique et charges critiques.

B.IV. Conclusion

L'étude des variantes du vernis standard pétro-sourcé indique que le monomère

diacrylate TCDDA, de par sa structure multicyclique rigide, a pour effet de décaler la relaxation mécanique principale des matériaux vers de plus hautes températures. Il a par ailleurs tendance à accentuer le comportement plastique des revêtements lors des tests de résistance à la rayure, et à retarder la transition ductile-fragile.

Dans le cadre de l'application visée, la modification du taux de TCDDA dans le « premix » du vernis n'apporte aucun bénéfice notable en ce qui concerne la protection contre la rayure.

Chapitre 3 : Etude de vernis pétro-sourcés nano-chargés

Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, de nombreux auteurs emploient des nano-charges afin d'améliorer la dureté, les propriétés mécaniques (module), ou encore la résistance à la rayure ou à l'abrasion de leurs revêtements organiques. Le vernis commercial étudié au Chapitre 2 contient d'ailleurs des nanoparticules de silice.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'incorporation de différentes nano-charges dans le vernis standard pétro-sourcé. Après avoir présenté les additifs retenus, nous étudierons l'influence des nanoparticules sur la cinétique de photopolymérisation du vernis. Nous nous intéresserons ensuite à la morphologie des matériaux obtenus, ainsi qu'à leurs propriétés thermomécaniques et à leur résistance à la rayure.

A. Présentation des vernis nano-chargés étudiés

Cette première partie est consacrée à la présentation des nano-charges utilisées ainsi que des vernis dans lesquels elles sont incorporées.

A.I. Choix des nano-charges

Plusieurs critères ont guidé notre choix des nano-charges. Tout d'abord, nous avons souhaité utiliser des nanoparticules déjà dispersées dans un monomère, afin de nous affranchir de l'étape de dispersion et de désagglomération. Ce type d'additif est d'ailleurs industriellement préféré, puisqu'il permet aussi d'éviter les problèmes de sécurité posés par une poudre de taille nanométrique. Ajoutons que le cœur de nos travaux portant sur des vernis à 100% d'extrait sec, nous avons écarté tous les additifs contenant des solvants. Enfin, suite à nos recherches bibliographiques, notre attention s'est portée sur des nanoparticules de composés connus pour leur dureté. Nous avons arrêté notre choix sur des additifs contenant respectivement de la nano-silice, de la nano-alumine et de la nano-zircone. Leurs caractéristiques sont détaillées dans les paragraphes suivants.

A.I.1. Nano-silice

L'additif Nanocryl[®] C145 fourni par Evonik Nanoresins contient de la nano-silice amorphe dispersée dans du diacrylate de tripropylène glycol (TPGDA ; cf. Figure 3-1). Par analyse thermogravimétrique (cf. Annexe A.IV.2.), nous avons déterminé que le taux de charge massique est de 45,8%.

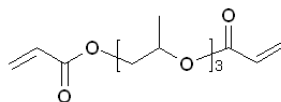


Figure 3-1 : Structure du TPGDA

Le fournisseur indique que les nanoparticules sont des sphères de diamètre moyen 20nm, et qu'elles sont modifiées en surface. Leur synthèse a été réalisée à partir de silicate de sodium, selon un procédé chimique. Evonik Nanoresins recommande cet additif afin d'améliorer la résistance à la rayure et à l'abrasion de revêtements photo-réliculables, et conseille d'employer un pourcentage massique de silice dans la formulation d'environ 15 à 20%.

A.I.2. Nano-alumine

Fourni par Nanophase, l'additif NanoArc[®] AL-2260 contient de la nano-alumine sphérique de 20nm de diamètre, dispersée dans du TPGDA. Nous avons déterminé par analyse thermogravimétrique que le taux de charge massique s'élève à 29,5% (cf. Annexe A.IV.2.).

Selon le fournisseur, les nanoparticules sont totalement cristallines, denses et leur surface est modifiée. Il recommande l'utilisation de cet additif afin d'améliorer la résistance à la rayure de revêtements photo-polymérisables, à hauteur de 1 à 4% massique d'alumine par rapport à la quantité totale de résine. Les nanoparticules ont été synthétisées selon le principe décrit au Chapitre 1 (§ B.II.3.b.).

A.I.3. Nano-zircone

L'additif LS2-Zr140-M50, contenant de la nano-zircone, a été produit « sur mesure » par l'entreprise Lotus Synthesis. Les nanoparticules, modifiées en surface, ont été synthétisées par un procédé sol-gel et sont dispersées dans le monomère MPDDA (cf. Figure 3-2) entrant dans la composition du vernis standard pétro-sourcé. Ajoutons que selon le fournisseur, il serait plus juste de parler de nano-clusters que de nanoparticules ; nous avons toutefois pu constater par MET que ces dernières ont une taille caractéristique d'environ 11nm (cf. C.III.1.). Le fournisseur recommande par ailleurs un taux d'incorporation de 0,5 à 2,5% massique de zircone par rapport à la formulation totale. Le taux de charge déterminé par analyse thermogravimétrique est de 15,5% massique (cf. Annexe A.IV.2.).

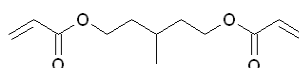


Figure 3-2 : Structure du diacrylate de 3-méthyl-1,5-pentanediol (MPDDA)

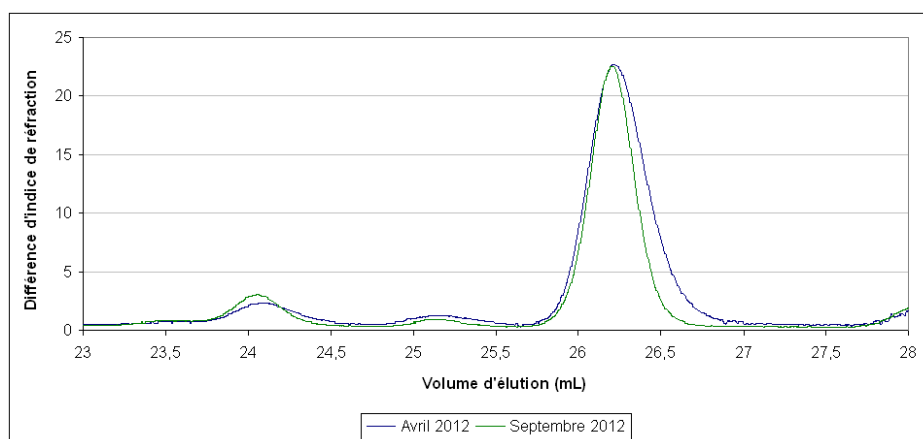


Figure 3-3 : Chromatogrammes de l'additif LS2-Zr140-M50 obtenus par CES ; conditions opératoires données à l'Annexe A.II.

Nous avons remarqué, par chromatographie d'exclusion stérique, que la composition de l'additif semble évoluer avec le temps ; notons en particulier le pic centré sur 26,2mL (cf. Figure 3-3). Nous avons donc étudié des vernis formulés peu de temps après réception de l'additif.

A.II. Formulation des vernis

A.II.1. Méthodologie

Les vernis nano-chargés sont formulés en conservant le pourcentage massique des photo-amorceurs, en ajoutant l'additif contenant les nanoparticules de façon à atteindre le taux de charge souhaité, et en complétant avec le « premix » du vernis standard pétro-sourcé (cf. Chapitre 2, § A.I.1.b.). Dans le cas de la nano-zircone, le MPDDA apporté par l'incorporation de l'additif est pris en compte, de manière à ce que la matrice polymère du vernis soit la même que celle du vernis standard pétro-sourcé.

A l'exception de la nano-zircone qui est dispersée dans le MPDDA, l'incorporation des nano-charges dans le vernis conduit à l'introduction d'un nouveau monomère (TPGDA) dans la matrice polymère. Afin d'étudier de façon rigoureuse l'influence des nanoparticules sur les propriétés du vernis, nous définissons pour chaque vernis nano-chargé un vernis de référence non chargé, ayant exactement la même matrice polymère. Dans ces vernis de référence, nous avons utilisé comme TPGDA le produit commercial SR306 fourni par Sartomer. De la même façon que pour les autres monomères/oligomères, nous avons constaté par CES et par RMN (cf. Annexes A.I.3. et A.II.2.) que ce produit contient des impuretés, non identifiées.

Nous avons choisi de conserver, pour les vernis étudiés dans ce chapitre, le même pourcentage de photo-amorceurs que dans le vernis standard pétro-sourcé afin de ne pas modifier le taux de plastifiants éventuels dans les matériaux. Nous avons toutefois vérifié qu'après 3 passages sous la lampe UV (cf. Chapitre 2 § A.II.1.a.), le taux de conversion moyen sur les deux faces des films libres obtenus est similaire pour tous les vernis étudiés (95% ; cf. Chapitre 2 § A.II.1.b.). Précisons tout de

même que dans le cas des vernis chargés avec de la nano-silice, la bande acrylate à 810cm^{-1} étant partiellement confondue avec celle de la silice située à 820cm^{-1} [SOL02], le taux de conversion en doubles liaisons acrylate n'a pas pu être déterminé.

A.II.2. Vernis étudiés

Après avoir expliqué le raisonnement que nous avons suivi pour établir leur composition, nous allons présenter les vernis que nous avons étudiés. Précisons que le mode opératoire en ce qui concerne la réalisation des vernis est le même qu'au Chapitre 2 (cf. § A.II.1.a.), le mélange au Rayneri permettant une bonne dispersion des charges dans la matrice polymère. Dans la suite du mémoire, les pourcentages des nano-charges sont exprimés en termes de masse et se rapportent à la composition des vernis sans photo-amorceurs.

A.II.2.a. Vernis contenant de la nano-silice

Nous avons étudié trois vernis contenant de la nano-silice, respectivement à hauteur de 5%, 15% et 30% massique ; leur composition ainsi que celle de leurs références sont données à l'Annexe C.II. Le Tableau 3-1 récapitule le taux de TPGDA contenu dans leur matrice polymère.

Vernis	Taux de TPGDA dans la matrice polymère
5% de nano-silice	6,1%
Référence 5% de nano-silice	6,1%
15% de nano-silice	20,5%
Référence 15% de nano-silice	20,5%
30% de nano-silice	49,8%
Référence 30% de nano-silice	49,8%

Tableau 3-1 : Récapitulatif du taux de TPGDA dans les matrices polymères des vernis chargés avec de la nano-silice et de leurs références

Notons que la matrice polymère du vernis contenant 30% massique de nano-silice est composée d'une grande quantité de TPGDA (49,8%). Au vu de sa composition, ce vernis n'a aucune réalité applicative. Nous avons choisi de l'étudier uniquement dans le but d'approfondir notre raisonnement scientifique.

A.II.2.b. Vernis contenant de la nano-alumine

Nous avons étudié deux vernis contenant 2% et 5% massique de nano-alumine. Leur composition, ainsi que celle de leurs références, sont précisées à l'Annexe C.II.

Vernis	Taux de TPGDA dans la matrice polymère
2% de nano-alumine	4,9%
Référence 2% de nano-alumine	4,9%
5% de nano-alumine	12,6%
Référence 5% de nano-alumine	12,6%

Tableau 3-2 : Récapitulatif du taux de TPGDA dans les matrices polymères des vernis chargés avec de la nano-alumine et de leurs références

A.II.2.c. Vernis contenant de la nano-zircone

Nous avons étudié deux vernis chargés à hauteur de 1% et 2% massique avec de la zircone. Nous rappelons que le vernis de référence leur correspondant est le vernis standard pétro-sourcé, puisque les nanoparticules de zircone sont dispersées dans le monomère MPDDA.

A.III. Viscosité des vernis

Nous avons étudié à l'aide d'un rhéomètre cône-plan la viscosité de quelques vernis ; les courbes sont présentées Figure 3-4. Nous avons utilisé un rhéomètre à contrainte imposée DHR2 TA Instruments, muni d'un cône de 40mm de diamètre, d'angle 1 minute 59 secondes 38 centièmes et de troncature 52µm. Nous avons réalisé un

balayage en fréquence de 0,1 à 100 rad.s⁻¹, avec une déformation de 30% ; nous avons pris soin de vérifier que les échantillons restent dans leur domaine de linéarité.

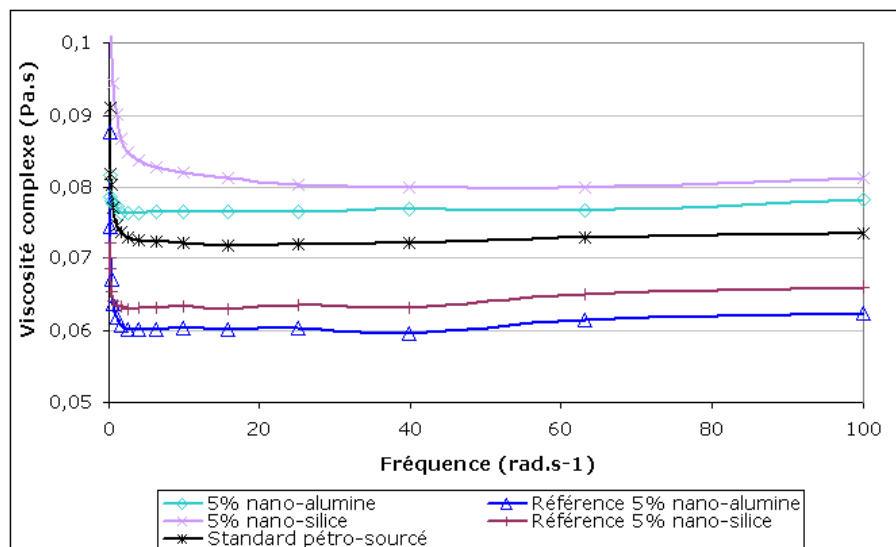


Figure 3-4 : Evolution de la viscosité complexe de différents échantillons chargés ou non chargés

	Viscosité
U6A	111 Pa.s à 25°C *
MPDDA	6mPa.s à 25°C
TCDDA	130mPa.s à 25°C
TPGDA	15,1mPa.s à 25°C

*Tableau 3-3 : Viscosité des acrylates entrant dans la composition de la matrice polymère des vernis étudiés (données Arkema, sauf * : déterminé par rhéométrie ; cf. Chapitre 4, § B.II.1.c.)*

Nous constatons que la présence des charges a tendance à augmenter la viscosité, mais cela reste très faible (<0,1Pa.s). Rappelons par ailleurs que les vernis de référence pour 5% de nano-silice et 5% de nano-alumine contiennent respectivement 6,1 et 12,6% de TPGDA dans leur matrice polymère. En comparant

leur viscosité à celle du vernis standard pétro-sourcé, nous constatons que l'augmentation du taux de TPGDA a tendance à faire diminuer la viscosité du vernis, ce qui n'est pas étonnant puisque la proportion d'U6A, oligomère très visqueux, diminue. Le Tableau 3-3 récapitule, à titre informatif, les viscosités des composés acrylate utilisés dans les vernis.

A.IV. Transparence des revêtements

Une fois polymérisés, les vernis contenant de la nano-silice ou de la nano-zircone sont transparents. En revanche, nous notons un léger trouble pour ceux de 150 μ m contenant de la nano-alumine.

Afin de quantifier la perte de transparence des revêtements de façon plus rigoureuse, nous avons mesuré le « haze » des vernis déposés en faible épaisseur (théoriquement 20 μ m) sur PC. Cette grandeur caractérise le trouble d'un échantillon causé par la dispersion de la lumière due à des particules qu'il contient ou à la présence de défauts à sa surface. Plus le « haze » est élevé, plus l'aspect de l'échantillon est trouble. Pour nos mesures, nous avons utilisé un appareil Color Quest Xe Hunter Lab ; le traitement des données a été réalisé avec le logiciel Color Quest XE(2942).

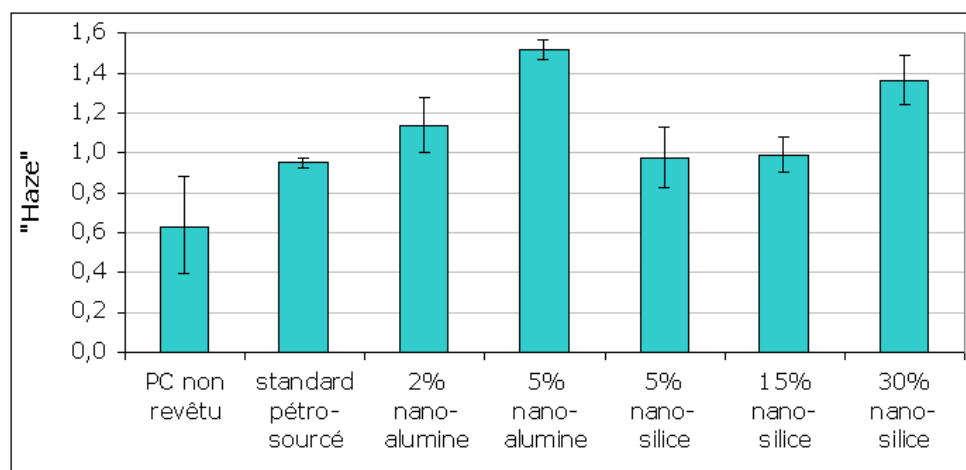


Figure 3-5 : Mesures de « haze » pour différents revêtements et pour le PC

La Figure 3-5 présente les résultats obtenus pour divers vernis nano-chargés avec de la silice ou de l'alumine, ainsi que pour le standard pétro-sourcé et le substrat polycarbonate non revêtu.

La perte de transparence est d'autant plus marquée que le taux de charge du vernis est élevé, ce qui est logique ; cette évolution est indépendante de la nature des nanoparticules. Nous remarquons par ailleurs que la nano-alumine augmente de façon plus importante le trouble du vernis que la nano-silice.

Le déphasage de la lumière consécutif à l'interaction de celle-ci avec une particule suit la loi donnée par l'Equation 3-1. ^[AFV08] L'indice de réfraction de l'alumine est plus élevé (1,63-1,76) que celui de la silice (1,46-1,56) ; la différence avec l'indice de réfraction de la matrice polymère (1,5-1,53) est donc plus important dans le cas de la nano-alumine, ce qui accroît le déphasage. Par ailleurs, ce dernier augmente avec la taille de la particule. Or, la distribution de tailles des nanoparticules d'alumine est assez large, plus que celle des nanoparticules de silice (ce que nous verrons au § C). Ceci peut expliquer les différences observées quant à l'aspect des échantillons pour les deux types de charges.

$$\Delta\Phi = \frac{\pi D_p}{\lambda} \left| \frac{n_p}{n_m} - 1 \right| \quad \text{Équation 3-1}$$

avec $\Delta\Phi$ le déphasage de la lumière de longueur d'onde λ au passage de la particule, D_p le diamètre de cette dernière (nm), n_m et n_p les indices de réfraction respectifs de la matrice et de la particule.

Ainsi d'un point de vue applicatif, le taux de charge ne doit pas être trop élevé de façon à limiter la perte de transparence des pièces.

A.V. Energie de surface des revêtements

Nous avons souhaité savoir si les nano-charges modifient l'énergie de surface des matériaux. Pour cela, nous avons mesuré cette dernière pour des films de faible épaisseur (théoriquement 20 μ m) déposés sur PC, contenant 5% de nano-silice ou de nano-alumine. Nous avons utilisé la méthode d'Owens-Wendt décrite à l'Annexe F. Nous avons aussi mesuré l'énergie de surface du vernis standard pétro-sourcé, pour comparaison. Notons que les incertitudes sont plus importantes dans le cas des vernis chargés car ils présentaient une certaine électricité statique déformant les gouttes ; seules les gouttes symétriques ont été conservées pour les calculs.

Nous ne notons pas de différence importante d'énergie de surface (polaire ou dispersive) entre les différents échantillons (cf. Tableau 3-4) ; seul celui contenant 5% de nano-alumine semble présenter une énergie légèrement plus faible. Rappelons que les nanoparticules sont modifiées en surface par un agent organique. Par conséquent, même si elles se concentrent en surface (cf. C.I. et C.II.), ce n'est a priori pas leur énergie de surface que l'on mesure mais celle de leur agent de modification ou de la matrice polymère, qui peut éventuellement enrober en partie les particules. Ainsi, la présence des nano-charges dans le vernis ne modifie pas de façon importante son énergie de surface, ce qui est important d'un point de vue applicatif, notamment pour des pièces optiques (phares automobiles) pouvant être soumises à des intempéries.

Vernis	Composante polaire (mJ.m²)	Composante dispersive (mJ.m²)
Standard pétro-sourcé	7,2 +/- 0,5	40,4 +/- 0,1
5% nano-silice	8,8 +/- 0,8	39,2 +/- 0,8
5% nano-alumine	6,0 +/- 1,0	37,5 +/- 0,8

Tableau 3-4 : Energie de surface de revêtements chargés ou non

B. Influence des nano-charges sur la cinétique de photo-polymérisation

Les nanoparticules peuvent diffuser la lumière ou encore absorber une partie du rayonnement. Nous pouvons donc nous interroger sur l'influence qu'elles peuvent avoir sur la cinétique de photo-polymérisation des vernis dans lesquels elles sont introduites. Nous allons dans cette partie nous intéresser en particulier à l'effet de la nano-silice, grâce à la technique de photo-calorimétrie différentielle à balayage (photo-DSC).

B.I. Calculs préliminaires

B.I.1. Dosage de la densité de doubles liaisons acrylate

L'étude de la cinétique de photo-polymérisation des vernis liquides nécessite rigueur et précision. En particulier, la connaissance du nombre de moles de doubles liaisons acrylate par gramme de monomère est cruciale. C'est pourquoi nous avons réalisé le dosage de cette densité par ^1H RMN. Les résultats des dosages sont présentés dans le Tableau 3-5. Précisons qu'il s'agit de valeurs moyennes sur plusieurs dosages pour chaque échantillon ; les intervalles de confiance sont donnés à 95%, selon la méthode décrite à l'Annexe B.

Composé	Densité de doubles liaisons acrylate (mol.g^{-1})	Densité théorique de doubles liaisons acrylate (mol.g^{-1})
MPDDA	0,0082 +/- 0,0001	0,0089
TCDDA	0,0062 +/- 0,0002	0,0066
U6A	0,0083 +/- 0,0005	-
TPGDA	0,0061 +/- 0,0003	0,0067
Nanocryl [®] C145	0,0029 +/- 0,0001	0,0036*

*Tableau 3-5 : Résultats des dosages de densité de doubles liaisons acrylate par ^1H RMN ; * : calcul réalisé en négligeant les éventuelles fonctions acrylate portées par l'agent de modification de surface des nanoparticules*

Nous constatons que les valeurs déterminées par dosage sont inférieures à celles calculées à l'aide de la formule brute des molécules, ce qui confirme le fait qu'il n'aurait pas été rigoureux de se baser sur cette dernière pour calculer la densité de doubles liaisons.

B.I.2. Composition des vernis étudiés

Nous avons étudié le vernis nano-chargé avec 5% de nano-silice, ainsi que le vernis de référence qui lui est associé et le vernis standard pétro-sourcé.

Dans un souci de rigueur, nous avons choisi de modifier leur composition de telle manière que le rapport molaire entre le photo-amorceur et les doubles liaisons acrylate soit toujours le même. Des essais préliminaires nous ont indiqué que :

- le cocktail de photo-amorceurs que nous utilisons habituellement (3,8%, ratio Irgacure 184/Lucirin TPO-L = 2/3) est trop efficace et conduit à une cinétique trop rapide au vu de la précision de mesure de la photo-DSC ;
- avec 0,6% molaire d'Irgacure 184 par rapport aux doubles liaisons acrylate, la cinétique est encore trop rapide ; en diminuant cette quantité de moitié, la vitesse est alors convenable pour la photo-DSC.

Nous avons donc formulé les vernis en ajoutant à leur « premix » une quantité d'Irgacure 184 telle que le rapport entre le nombre de moles de photo-amorceur et le nombre de moles de doubles liaisons acrylate soit égal à 0,28% ; les compositions exactes des vernis sont précisées à l'Annexe E.II. Précisons que si la variation du taux de photo-amorceurs entraîne une variation de l'intensité absorbée (loi de Beer-Lambert), celle-ci est négligeable.

B.I.3. Influence des nanoparticules de silice sur l'absorbance UV

Nous avons souhaité savoir si les nanoparticules de silice absorbent le rayonnement UV, et par conséquent si elles peuvent perturber la photo-polymérisation. Pour cela nous avons mesuré l'absorption UV du « premix » du vernis contenant 5% de nano-silice, ainsi que celle du « premix » de son vernis de référence, à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Lambda 650s. Nous avons réalisé des solutions de concentration égale à 0,2% en masse dans l'acétonitrile, qui est un solvant n'absorbant pas dans les UV.

Nous constatons Figure 3-6 que le « premix » du vernis nano-chargé absorbe légèrement plus le rayonnement UV que le « premix » de sa référence, mais cela reste infime.

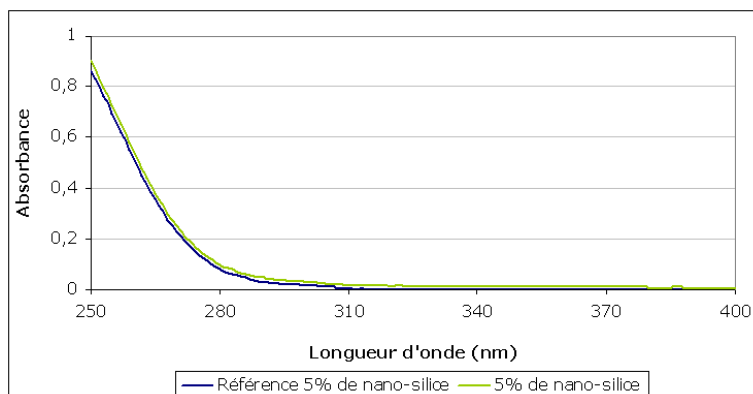


Figure 3-6 : Absorption UV des « premix » de vernis contenant ou non de la nano-silice, en solution dans l'acétonitrile

B.II. Suivi cinétique par photo-DSC

La photo-DSC est une technique d'analyse permettant de suivre les évènements thermiques d'un échantillon soumis à une irradiation UV en fonction de la durée de celle-ci. S'il s'agit d'une méthode analytique très intéressante, notons tout de même l'existence quelques inconvénients, notamment la nécessité de corriger la ligne de base, le temps de réponse de l'appareillage, et le maintien des conditions isothermes qui peut s'avérer difficile. Avant de nous intéresser aux résultats, discutons des détails techniques.

B.II.1. Appareillage utilisé

Les expérimentations ont été réalisées à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand (UMR6296). Nous avons utilisé un calorimètre différentiel à balayage DSC 822e (Mettler Toledo) équipé d'un dispositif permettant la fixation respectivement au-dessus de l'échantillon et de la référence, de deux fibres optiques reliées à une

lampe Hamamatsu LC6. Cette dernière a été utilisée à 20% de sa puissance. L'intensité reçue par l'échantillon a mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre Ocean Optics QE65000, calibré à partir de 200nm ; la sonde a été placée à une distance de la fibre optique représentative des conditions expérimentales observées lors de la réalisation des mesures de photo-DSC. Entre 200 et 400nm, cette intensité est de $38,9\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; elle est beaucoup plus faible que celle reçue lors de la réalisation des films avec la lampe Fusion (cf. Chapitre 2, § A.II.1.a.). Nous ne pourrions cependant pas travailler en photo-DSC avec une puissance aussi élevée que cette dernière, car la réaction serait alors beaucoup trop rapide et les conditions isothermes ne pourraient pas être maintenues.

La Figure 3-7 schématise le dispositif expérimental, qui permet d'irradier simultanément la capsule contenant l'échantillon et celle de référence. Nous remarquons qu'un couvercle muni de deux fenêtres en saphir (une pour la capsule échantillon et une pour la capsule de référence) ferme le four. Précisons que pour des questions pratiques, la mesure de l'intensité reçue a été réalisée sans placer ces pastilles de saphir sur le chemin du rayonnement UV.

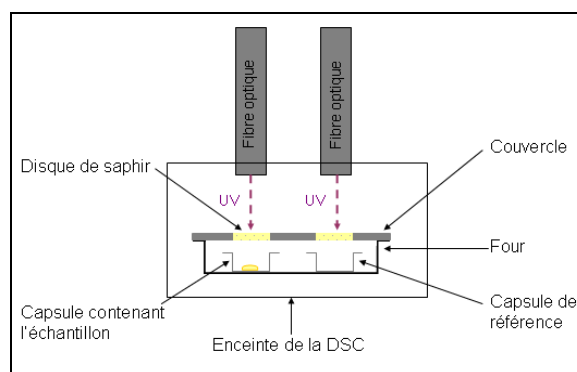


Figure 3-7 : Schéma du dispositif de photo-DSC

Le mode opératoire ainsi que la méthode d'exploitation des thermogrammes, sont détaillés à l'Annexe E.I.

B.II.2. Calculs cinétiques

La photo-DSC permet de suivre le flux de chaleur dégagé par l'échantillon en fonction de la durée d'exposition aux UV. Ce flux de chaleur est proportionnel au nombre de doubles liaisons acrylate qui réagissent. Par intégration, il est donc possible de calculer le taux de conversion $x(t)$ à un instant t :

$$x(t) = \frac{1}{\Delta H_{100\%}} \int_0^t H(t') dt' \quad \text{Équation 3-2}$$

avec $x(t)$ la conversion en % au temps t (en s) ; $\Delta H_{100\%}$ l'enthalpie de réaction de 100% des doubles liaisons acrylate de l'échantillon (en J) ; $H(t)$ le flux de chaleur en fonction du temps (en W) ; la lampe est allumée à $t = 0$ secondes.

$\Delta H_{100\%}$ est calculé de la façon suivante :

$$\Delta H_{100\%} = \sum_i m_i \cdot n_i \cdot \Delta H_{C=C \text{ acrylate}} \quad \text{Équation 3-3}$$

avec m_i la masse de monomère ou d'oligomère i (en g) ; n_i la densité de doubles liaisons acrylate du monomère ou de l'oligomère i (en mol.g⁻¹) ; $\Delta H_{C=C \text{ acrylate}}$ l'enthalpie de réaction d'une mole de doubles liaisons acrylate (en J.mol⁻¹). Selon la littérature [AND98, BAR98, ESE11, LV09, YUA10], $\Delta H_{C=C \text{ acrylate}} = 86 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Il est ensuite possible de calculer la vitesse de polymérisation $R_{polym}(t)$ à un instant t :

$$R_{polym}(t) = \frac{dx(t)}{dt} \quad \text{Équation 3-4}$$

La conversion en fonction du temps, ainsi que la vitesse de polymérisation en fonction du temps ou du taux de conversion peuvent être tracées.

Dans notre étude, nous nous attachons aux caractéristiques suivantes des analyses : la vitesse maximale, le temps et le taux de conversion auxquels elle est atteinte, ainsi que le taux de conversion maximal. La température maximale (la réaction de

polymérisation des acrylates est exothermique) est aussi relevée de façon à vérifier que la variation de température reste acceptable.

B.II.3. Résultats

Les masses ont été pesées à +/- 0,1mg. La précision des mesures en termes de temps est de +/- 1 seconde.

Le Tableau 3-6 regroupe les valeurs caractéristiques des trois mesures de photo-DSC réalisées pour chaque vernis liquide : le standard pétro-sourcé, le nano-chargé (5% de nano-silice) ainsi que sa référence. m correspond à la masse de vernis liquide introduite dans la capsule, V_{max} à la valeur de la vitesse maximale de polymérisation et x_{max} à la valeur de la conversion des doubles liaisons acrylate en fin d'analyse.

Vernis / numéro d'essai	m (mg)	Position de la vitesse maximale		V_{max} (s^{-1})	x_{max} (%)
		en temps (s)	en conversion (%)		
Standard pétro-sourcé / 1	2,6	8	9,3	2,3	57,8
Standard pétro-sourcé / 2	2,7	9	8,7	2,3	57,2
Standard pétro-sourcé / 3	2,7	8	10,1	2,4	58,6
Référence / 1	2,8	9	10,1	2,3	66,7
Référence / 2	2,9	10	11,1	2,3	65,0
Référence / 3	2,9	9	10,5	2,4	68,6
Nano-chargé / 1	2,7	11	12,7	2,3	69,9
Nano-chargé / 2	2,8	10	11,9	2,2	67,5
Nano-chargé / 3	2,8	9	10,5	2,4	67,5

Tableau 3-6 : Valeurs caractéristiques de la cinétique de photo-polymérisation de différents vernis liquides

Notons que dans tous les cas, la température maximale atteinte est de 25,8-25,9°C. L'exothermie est donc faible (inférieure à 1°C) et similaire pour les trois vernis

étudiés. L'évolution du taux de conversion et celle de la vitesse de polymérisation avec la durée d'irradiation sont représentées Figure 3-8.

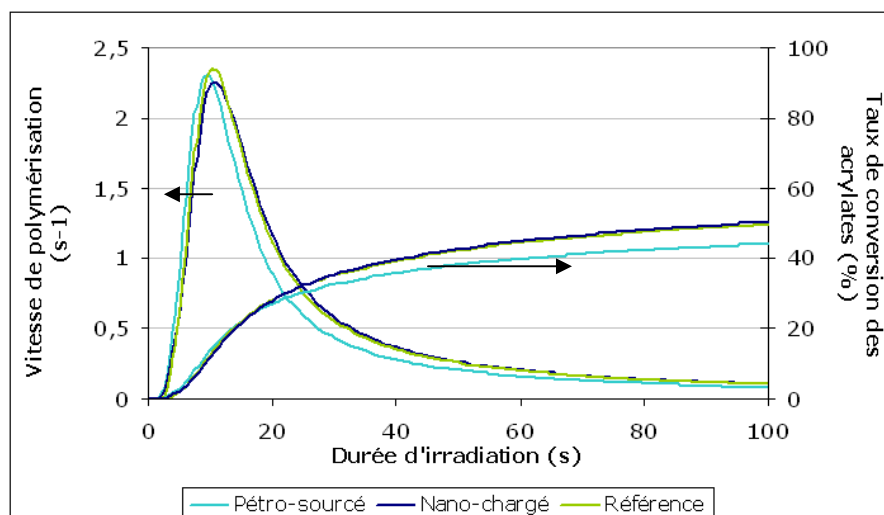


Figure 3-8 : Suivi cinétique de la polymérisation de différents vernis liquides par photo-DSC

Le phénomène d'auto-accélération est très nettement marqué. La cinétique est par ailleurs trop rapide pour que nous puissions déterminer le temps de gel correspondant à la macro-gélification (cf. Chapitre 1, § A.II.1.a.).

Globalement, la cinétique de photo-polymérisation du vernis standard pétro-sourcé et celle du vernis de référence sont très similaires. Nous remarquons simplement que pour ce dernier, l'auto-décélération est moins brusque et le taux de conversion final plus élevé. Rappelons que lors de l'auto-décélération, la vitesse de polymérisation diminue car la concentration ainsi que la mobilité des monomères sont plus faibles, et que la terminaison s'opère par « diffusion de réaction » (cf. Chapitre 1, § A.II.1.d.). Sachant cela, nous supposons que les différences observées sont dues à la présence d'un monomère supplémentaire dans la matrice polymère du vernis de référence : le TPGDA. Etant doté d'une chaîne propylène glycol flexible, il confère au réseau en formation, à la température de réaction, une certaine mobilité. La perte de vitesse lors de l'auto-décélération est alors moins marquée et le taux de conversion

final plus élevé.

Nous constatons par ailleurs Figure 3-8 que les courbes du vernis nano-chargé et de sa référence se superposent. A la précision de l'appareillage près, il n'y a pas d'influence des 5% de nano-silice sur la cinétique de photo-polymérisation du vernis. Nous avons vu dans le Chapitre 1 (§ B.II.3.a.) que plusieurs auteurs [CHO05a, CHO05b, SAD11] ont observé une modification de la cinétique de photo-polymérisation de systèmes acrylate dans lesquels ont été introduites des nanoparticules de silice modifiées en surface ou non. En particulier, pour un taux de charge de 5%, une augmentation de la vitesse de polymérisation et du taux de conversion final a été constatée. Toutefois, l'importance de l'effet observé semble dépendre de la nature de la matrice polymère, et notamment de l'interaction entre cette dernière et les charges. Précisons d'ailleurs que les systèmes étudiés sont de type diacrylate d'hexanediol avec ou sans oligomère diacrylate de polyester, ou diméthacrylate de tétraéthylène glycol ; autrement dit, la composition de leur matrice polymère semble moins complexe que celle de nos échantillons.

Badev *et al.* [BAD11] ont quant à eux introduit de la micro-silice dans une matrice polymère et pour un faible taux de charge (<10%vol), ils observent une cinétique de polymérisation similaire à celle du système non-chargé. Ils expliquent cela d'une part par la faible différence d'indice de réfraction entre la matrice polymère et la silice (toutes les deux ayant une valeur d'environ 1,5). D'autre part, ils ont mis en évidence le fait que la cinétique de polymérisation est influencée par la viscosité intergranulaire et non par la viscosité globale du milieu.

Les explications que nous trouvons dans la littérature [CHO05a, CHO05b, XU09] ne sont pas toujours cohérentes et ne nous satisfont pas entièrement (cf. Chapitre 1, § B.II.3.a. et B.II.3.c.). Dans notre cas, il nous est difficile d'expliquer exactement pourquoi la cinétique est inchangée. Toutefois, il semble improbable que l'ajout d'un nouveau constituant dans un milieu réactif n'ait absolument aucun effet. En particulier, nous avons constaté que les nanoparticules ont une influence sur la viscosité du vernis (cf. A.III) ; nous ne pouvons toutefois pas savoir si elles modifient la viscosité intergranulaire, ce qui pourrait être possible puisqu'elles sont modifiées en surface. De plus, les nanoparticules doivent aussi jouer sur la mobilité des espèces ou du réseau, et peuvent interagir avec la lumière, nous avons notamment constaté

qu'elles semblent très légèrement absorber le rayonnement UV (cf. B.I.3.). Nous supposons donc que dans notre cas, soit les différents effets qu'elles peuvent avoir se compensent, soit notre appareillage n'est pas assez sensible pour détecter l'influence de ces particules sur la cinétique de polymérisation.

Nos observations sont intéressantes d'un point de vue pratique et dans une optique industrielle, puisque la polymérisation du vernis chargé ne nécessite pas une durée d'irradiation plus longue que dans le cas du vernis non chargé.

C. Morphologie des matériaux nano-chargés

Intéressons-nous à présent à la morphologie des matériaux nano-chargés. Nous avons vu au Chapitre 2 (§ A.III.3.) qu'aucune des techniques de marquage que nous avons testées ne permet de distinguer de façon préférentielle certaines zones de la matrice polymère du vernis standard pétro-sourcé, indiquant par là qu'aucune morphologie particulière n'est observable en MET. Considérant que la matrice polymère des vernis nano-chargés et de référence diffère peu de celle du vernis standard pétro-sourcé, nous n'avons réalisé aucun marquage ni observé aucun vernis de référence en MET. Nous avons simplement étudié par cette technique l'organisation des nanoparticules au sein de la matrice polymère pour les vernis nano-chargés.

C.I. Matériaux contenant de la nano-silice

Nous avons choisi d'étudier la morphologie d'un seul vernis contenant de la nano-silice : celui chargé à hauteur de 5%. Pour cela, nous avons effectué des observations sur des coupes de ce vernis :

- en tant que film libre de 150 μ m ;
- déposé à 150 μ m sur PC ;
- en tant que revêtement de faible épaisseur (en théorie 20 μ m) sur PC.

Nous allons passer en revue chaque cas séparément. Mais avant cela, intéressons-nous à la dispersion des charges dans la matrice polymère. Nous constatons Figure 3-9 que la distribution de taille des nanoparticules, qui sont relativement sphériques, est assez restreinte (environ 25nm de diamètre). Par ailleurs, si certaines d'entre elles sont isolées, nous remarquons aussi l'existence d'agglomérats de nanoparticules.

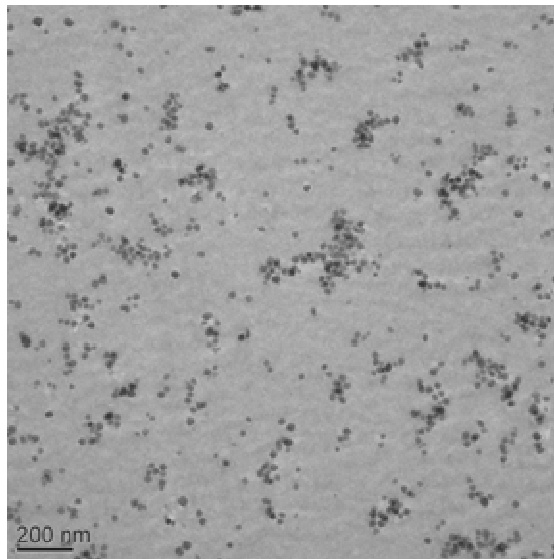


Figure 3-9 : Cliché MET focalisé sur les nanoparticules de silice dispersées dans la matrice polymère réticulée

C.I.1. Cas du vernis sous forme de film libre de 150µm

Les clichés MET réalisés avec le vernis d'épaisseur 150µm déposé sur verre puis décollé pour obtenir un film libre sont présentés Figure 3-10. Nous observons un enrichissement en nano-charges au niveau de la face air, avec un gradient de concentration. Nous n'avons pas trouvé d'exemple similaire dans la littérature, car de nombreux auteurs se contentent d'observer la dispersion des charges au cœur de leurs matériaux. Nous remarquons par ailleurs que les nanoparticules de silice sont plutôt regroupées sous forme d'agrégats vers la face verre, alors qu'elles sont moins agglomérées vers la face air. Ceci semble suggérer une migration préférentielle des

nanoparticules de silice peu agglomérées vers la surface du matériau, les agrégats étant a priori trop imposants pour pouvoir migrer. Ce phénomène pourrait avoir pour origine une différence d'énergie de surface entre les nanoparticules et la matrice polymère.

Rappelons par ailleurs que l'inhibition due au dioxygène est à l'origine d'un ralentissement de la polymérisation au sein d'une couche de matériau située justement au niveau de la face air (cf. Chapitre 1, § A.I.1.c.). La viscosité augmente donc moins rapidement dans cette couche que dans le reste du matériau, ce qui pourrait favoriser d'autant plus une éventuelle migration des charges et expliquer l'existence d'une zone enrichie en nanoparticules au niveau de la face air du matériau.

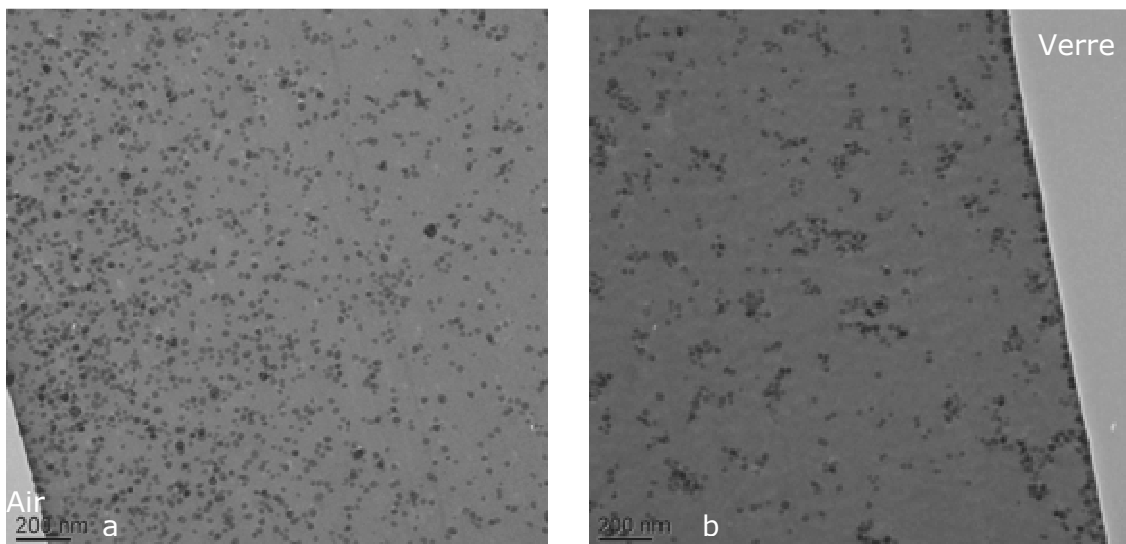


Figure 3-10 : Clichés MET du vernis chargé avec 5% de nano-silice, film libre (150 μ m) ; a) face air ; b) face substrat

Nous constatons aussi l'existence d'une monocouche de nanoparticules au niveau de la face substrat. Etant donné qu'aucun gradient n'est observé, la décantation ne doit pas être à l'origine de sa formation ; nous supposons qu'elle est plutôt liée à l'affinité des nanoparticules pour le verre. Cette monocouche semble cependant moins dense que dans le cas du vernis commercial (cf. Chapitre 2, § A.III.2.). La comparaison

avec ce dernier nous semble toutefois difficile, puisque l'agent de modification des nanoparticules et les énergies de surface ne sont pas forcément les mêmes ; de plus, la mise en œuvre du vernis commercial comprend une étape d'étuvage, qui peut influencer sur l'organisation des charges.

C.I.2. Cas du vernis déposé à 150µm sur PC

Les clichés MET du vernis contenant 5% de nano-silice déposé à 150µm sur PC, sont présentés Figure 3-11.

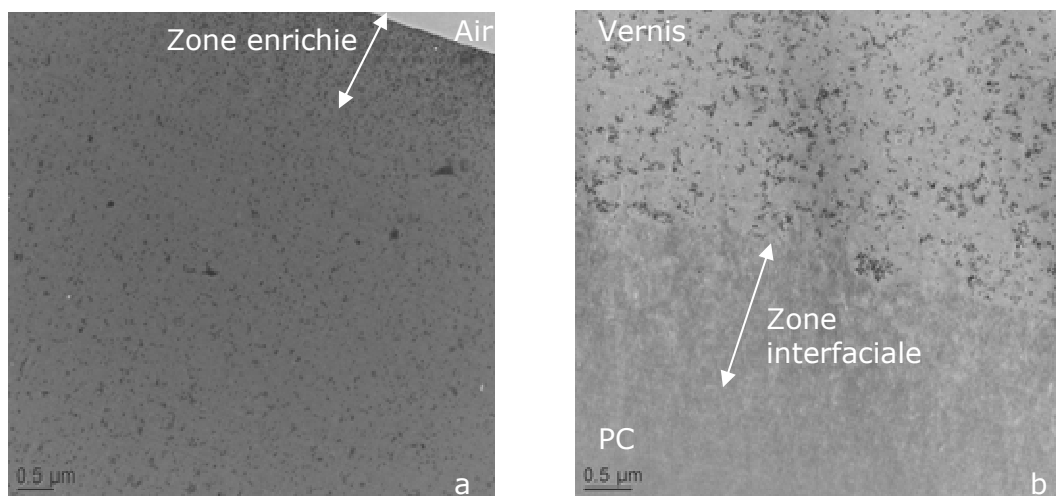


Figure 3-11 : Clichés MET du vernis chargé avec 5% de nano-silice, déposé à 150µm sur PC ; a) face air ; b) interface avec le substrat

Nous observons la même organisation des nanoparticules de silice au niveau de la face air que dans le cas du vernis sous forme de film libre. En revanche, nous n'observons aucune monocouche de nano-charges côté polycarbonate. Ceci semble en accord avec l'explication que nous avons fournie quant à sa formation dans le cas du film ayant été réalisé sur verre, à savoir qu'elle est liée à l'affinité des nano-charges pour ce substrat ; les nanoparticules n'auraient donc a priori aucune affinité pour le PC. Nous remarquons aussi l'existence d'une zone interfaciale, où le vernis semble avoir pénétré dans le substrat, toutefois sans les nanoparticules. Cette

interphase nous rappelle celle observée dans le cas du vernis commercial (cf. Chapitre 2, § A.III.2.), et permet certainement de favoriser l'adhésion du vernis sur le substrat. Nous avons d'ailleurs constaté, selon le même mode opératoire qu'au Chapitre 2 (§ A.III.2. et A.III.3.), que le TPGDA attaque la surface du PC préalablement étuvé à 70°C tout comme le HDDA ou le MPDDA.

C.I.3. Cas du vernis déposé en faible épaisseur sur PC

Les clichés MET obtenus par observation en coupe du vernis contenant 5% de nano-silice, déposé en faible épaisseur sur PC, sont présentés Figure 3-12. Nous avons pu mesurer l'épaisseur du revêtement et nous rendre compte qu'elle est plutôt de 14µm environ, au lieu des 20µm théoriques. Nous savons que l'échantillon se rétracte un peu sous le faisceau, mais cela ne doit pas suffire à expliquer la différence de 6µm entre l'épaisseur attendue et celle mesurée ; cette différence doit être liée à la mise en œuvre du vernis et au retrait dû à la polymérisation.

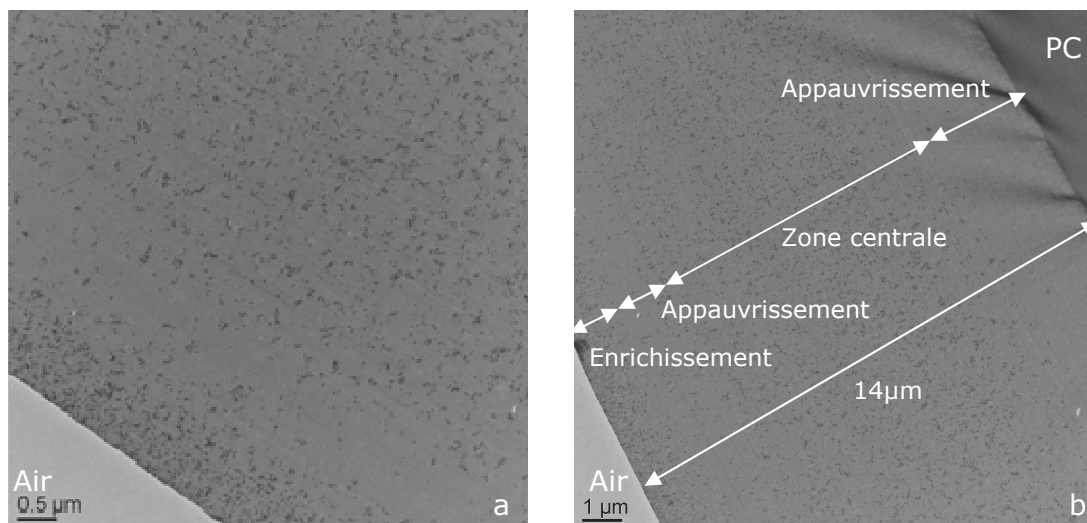


Figure 3-12 : Clichés MET du vernis chargé avec 5% de nano-silice, déposé à 14µm sur PC ; a) face air ; b) vernis + substrat

Nous constatons une répartition globale des nano-charges différente par rapport aux observations précédentes. Nous observons toujours un enrichissement en

nanoparticules au sein d'une couche au niveau de la face air (cf. Figure 3-12a), mais il est suivi d'une zone appauvrie où nous notons tout de même la présence de quelques particules. Viennent ensuite une zone centrale de concentration moyenne, puis à nouveau une zone appauvrie où il n'y a quasiment aucune nanoparticule, jusqu'à l'interface avec le PC (cf. Figure 3-12b). Nous supposons qu'il doit exister une différence d'énergie de surface entre les nano-charges et le PC telle que ces dernières cherchent à s'en éloigner.

Nous avons déjà avancé une explication quant à l'enrichissement en nanoparticules au niveau de la face air (cf. § B.I.1). Nous pouvons toutefois nous interroger sur l'existence des zones appauvries, que nous n'observons pas lorsque le vernis fait 150 μ m d'épaisseur.

Nous listons plusieurs facteurs pouvant influencer l'organisation des nanoparticules au sein de la matrice polymère :

- les différences d'énergie de surface entre les nanoparticules, la matrice polymère, le substrat, l'air ;
- la masse volumique des nanoparticules ;
- la viscosité du milieu ;
- la cinétique de polymérisation ;
- la température ;
- l'inhibition due au dioxygène ;
- l'épaisseur de l'échantillon.

La différence d'énergie de surface entre la matrice polymère ou le substrat, et les nanoparticules, peut favoriser la migration de ces dernières. Il en va de même si elles sont denses, ce qui peut conduire à leur sédimentation ; toutefois ce ne semble pas être le cas pour nos systèmes.

L'éventuelle migration des charges est favorisée par une faible viscosité du milieu. Notons que celle-ci diminue lorsque la température augmente. Or l'exothermie de la réaction de polymérisation des acrylates peut conduire à une élévation de la température. Cet effet est d'autant plus important que le nombre de doubles liaisons acrylate qui réagissent est élevé. Nous pouvons supposer que l'élévation de

température dans le cas des échantillons de 150 μm est plus importante que pour ceux de 14 μm .

Ajoutons que la viscosité s'accroît avec l'avancement de la polymérisation. Si la cinétique de celle-ci augmente avec la température, elle est aussi ralentie par l'inhibition due au dioxygène. Cette dernière est à l'origine d'une évolution du taux de conversion au sein du matériau, comme cela est illustré Figure 3-13. Il existe en particulier une couche (notée OAL) au niveau de la face du matériau en contact avec l'air, qui est fortement affectée par ce phénomène d'inhibition, et par conséquent au sein de laquelle la viscosité est moins élevée. L'épaisseur de cette couche augmente lorsque l'épaisseur du matériau diminue. Nous remarquons Figure 3-13 que pour un revêtement de 15 μm , le taux de conversion est extrêmement faible ; le dioxygène semble inhiber la polymérisation dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Précisons que Courtecuisse *et al.* [COU13] ont travaillé avec des épaisseurs et des conditions d'irradiation différentes des nôtres. Toutefois, nous avons aussi pu constater expérimentalement qu'après un seul passage sous la lampe UV, un revêtement d'une quinzaine de microns n'est pas réticulé, contrairement à un revêtement de 150 μm . La réalisation des 3 passages sous la lampe UV (cf. protocole de mise en œuvre des revêtements, Chapitre 2 § A.II.1.a.) permet de « forcer » la polymérisation et de surpasser l'inhibition due au dioxygène.

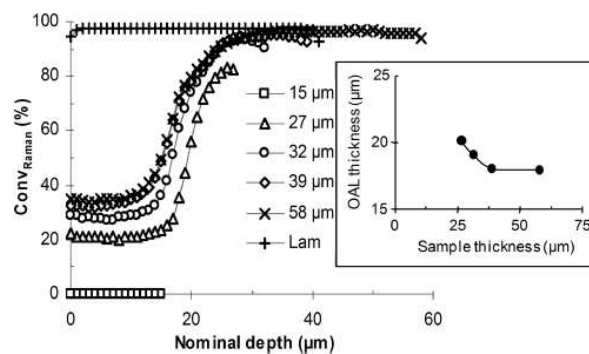


Figure 3-13 : Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur le profil de conversion (déterminé par microscopie Raman confocale) au sein de films acrylate photopolymérisés [COU13]

Cette discussion met en avant l'importance de l'épaisseur de l'échantillon sur les facteurs régissant l'organisation des charges dans la matrice polymère. Il n'est donc pas aberrant d'observer des différences de morphologie entre un échantillon de 150 μm et un autre de 14 μm , même si nous ne pouvons pas attribuer de façon exacte l'origine de la formation des zones appauvries pour ce dernier à un ou des facteurs en particulier ; nous supposons que cela résulte de leur combinaison. L'inhibition due au dioxygène est en particulier non négligeable pour un échantillon aussi fin, et il est nécessaire de lui fournir une forte dose UV pour vaincre ce phénomène. Nous pouvons d'ailleurs nous demander si le fait d'apporter cette énergie en 3 passages sous la lampe et non pas en un seul pourrait avoir une influence sur l'organisation des nanoparticules dans la matrice polymère.

C.II. Matériaux contenant de la nano-alumine

Nous avons effectué des observations en MET sur les coupes :

- des films libres (150 μm) des vernis contenant 2% et 5% de nano-alumine ;
- du vernis chargé à hauteur de 5%, déposé en faible épaisseur sur PC.

Avant d'étudier ces cas particuliers, intéressons-nous à la dispersion des nanoparticules d'alumine dans la matrice.

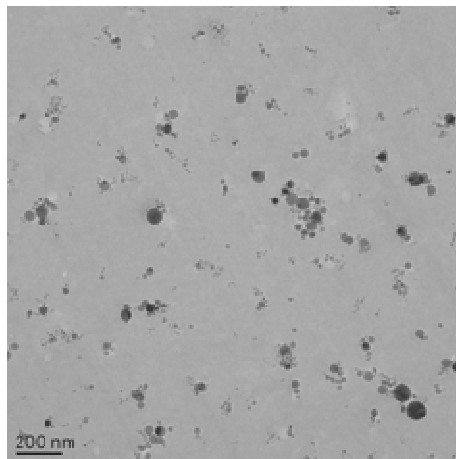


Figure 3-14 : Cliché MET focalisé sur les nanoparticules d'alumine dispersées dans la matrice polymère réticulée

Comme nous pouvons le constater Figure 3-14, elles présentent une large distribution de tailles ; nous observons par exemple des particules de moins de 13nm et d'autres de 96nm. Par ailleurs, si certaines d'entre elles sont plus ou moins agglomérées, nous en retrouvons tout de même qui sont isolées.

C.II.1. Cas du vernis sous forme de film libre de 150 μ m

Les observations réalisées pour les films libres des vernis contenant 2 ou 5% de nano-alumine conduisent aux mêmes remarques. L'organisation étant plus accentuée dans le cas du vernis le plus chargé, nous avons choisi de ne présenter que les clichés correspondant au vernis chargé à hauteur de 5%.

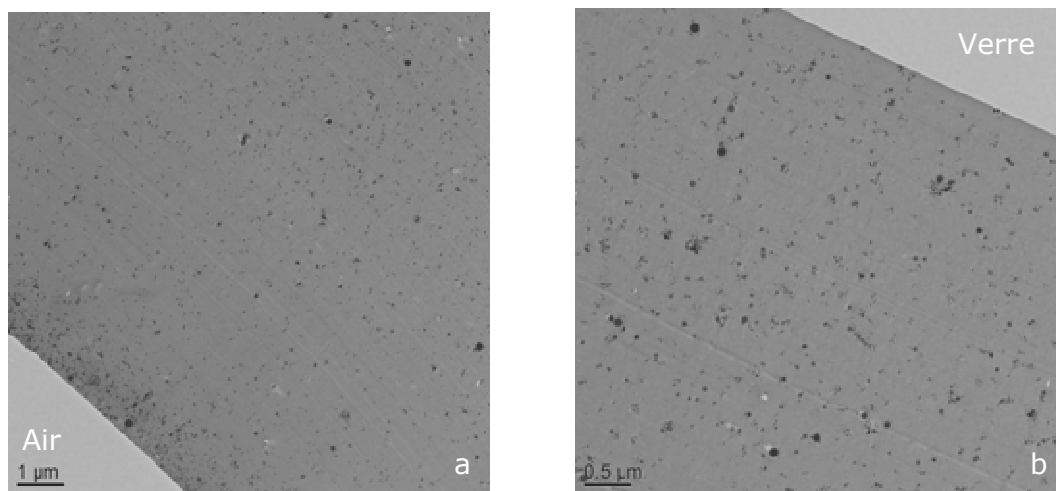


Figure 3-15 : Clichés MET du vernis chargé à 5% de nano-alumine, film libre (150 μ m), a) face air ; b) face substrat

Nous observons une organisation particulière en trois zones (cf. Figure 3-15 a et b), schématisée à la Figure 3-16 : un enrichissement en nanoparticules au niveau de la face air, suivie d'un très léger appauvrissement non observé dans le cas de la nano-silice, puis le reste de l'échantillon présente une concentration en nano-charges relativement constante. La frontière entre ces zones n'étant pas nettement définie, nous ne pouvons pas indiquer d'épaisseur pour chacune d'entre elles. Aucune

organisation particulière des charges au niveau de la face substrat n'est observée ; les nanoparticules ne doivent pas avoir d'affinité particulière pour le verre. Nous expliquons l'existence de la couche enrichie en nanoparticules d'alumine par les mêmes arguments que dans le cas de la nano-silice (cf. § C.I.1.).

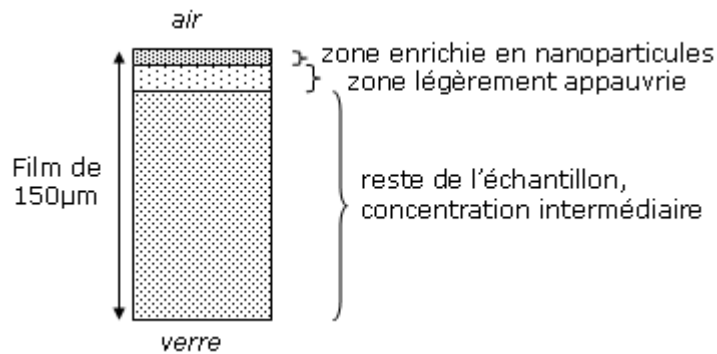


Figure 3-16 : Schématisation de l'organisation des nanoparticules d'alumine au sein du film libre de 150µm

C.II.2. Cas du vernis déposé en faible épaisseur sur PC

Les observations réalisées nous ont permis de constater que l'épaisseur du revêtement s'avère être d'environ 14µm, comme dans le cas du vernis contenant de la nano-silice. Sur la base de ces observations, nous supposons que tous les revêtements nano-chargés que nous supposons faire 20µm d'épaisseur sont en réalité plus fins, mais que leur épaisseur est comparable d'un échantillon à l'autre et est d'environ 14µm.

De la même manière que pour la nano-silice, nous observons un changement d'organisation des nanoparticules lors du changement d'épaisseur (cf. Figure 3-17). Nous notons une accentuation de l'appauvrissement de la zone voisine de celle enrichie en surface, ainsi que l'apparition d'une zone nettement appauvrie au niveau de l'interface avec le substrat. Notre raisonnement pour apporter des explications quant à cette organisation est le même que dans le cas de la nano-silice (cf. § C.I.3).

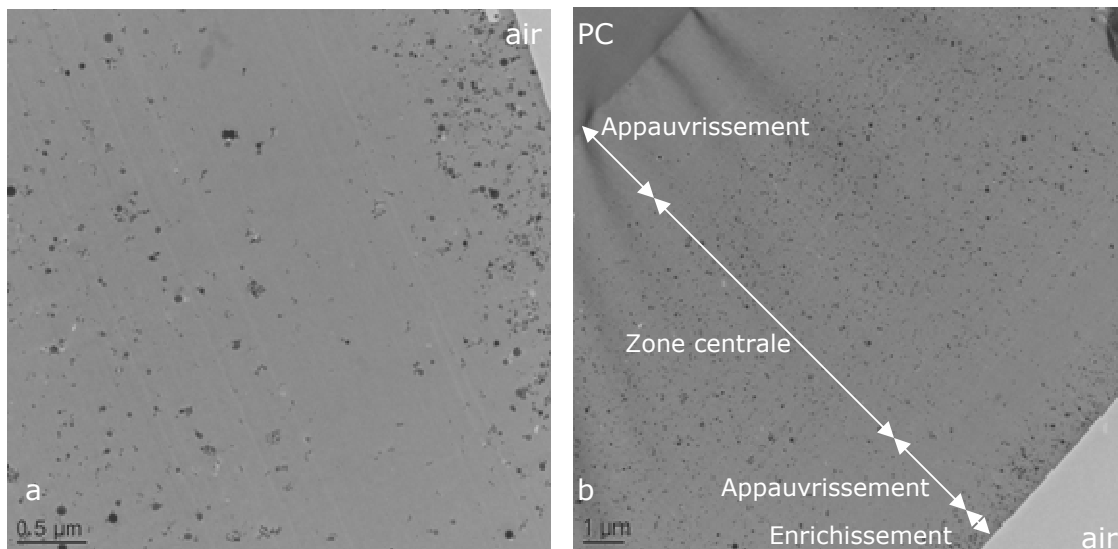


Figure 3-17 : Clichés MET du vernis chargé à 5% de nano-alumine, déposé à environ 14μm sur PC ; a) face air ; b) vernis + substrat

C.III. Matériaux contenant de la nano-zircone

C.III.1. Microscopie électronique à transmission

Nous n'avons observé en MET que le vernis contenant 2% de nano-zircone sous forme de film libre (150μm). Sur le cliché présenté Figure 3-18a, nous constatons que la coupe est moins nette que pour les autres échantillons étudiés et présente de la compression. Ceci nous étonne car la matrice polymère est censée être la même que celle du vernis standard pétro-sourcé, pour lequel aucune compression n'a été observée. Nous supposons que cela est lié au comportement thermomécanique différent pour cet échantillon, constaté en DTMA (cf. § D.III).

Par ailleurs, nous remarquons la présence de quelques objets noirs (cf. cercles Figure 3-18a) que nous supposons être la nano-zircone. En zoomant sur ces objets (cf. Figure 3-18b), nous constatons qu'il s'agit d'amas de nanoparticules ; la forme de ces dernières n'est pas totalement sphérique, nous remarquons quelques côtés anguleux, et leur taille caractéristique avoisine les 11nm. Globalement, nous observons une assez faible quantité de ces amas au sein de la matrice polymère.

Précisons de plus qu'aucune organisation particulière au niveau de l'une ou l'autre des deux faces du film n'a été constatée.

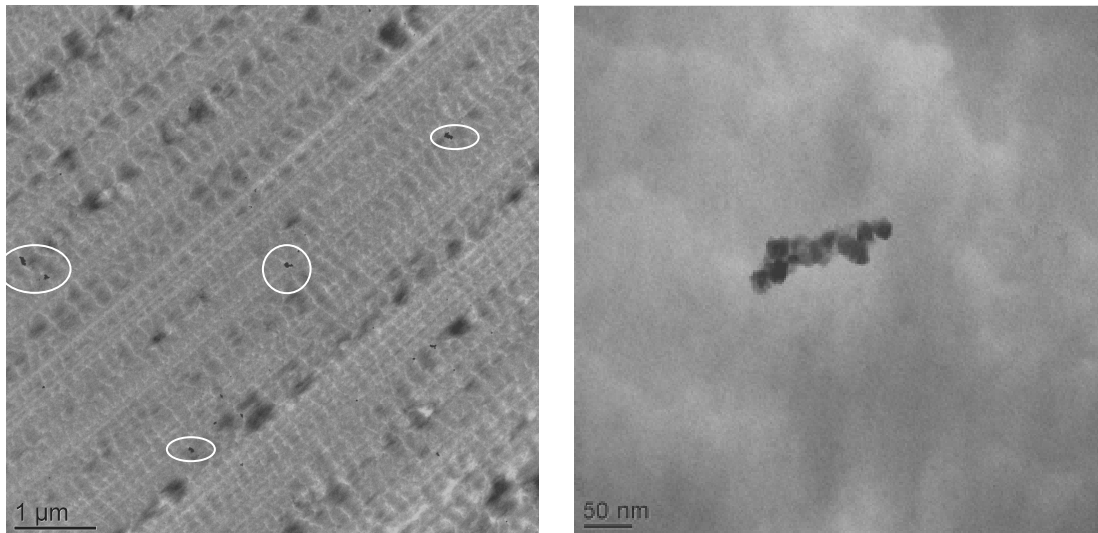


Figure 3-18 : Clichés MET a) du vernis chargé à 2% de nano-zircone ; b) zoom sur un amas de particules

C.III.2. Analyse de dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

Au vu des observations MET, il nous semble que le vernis renferme peu de nanoparticules, bien que nous en ayons mis 2% en masse. Nous avons donc décidé de réaliser une analyse EDX (spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X) afin de vérifier la présence de zircone dans le matériau.

C.III.2.a. Conditions opératoires

Pour ces analyses, nous avons utilisé un MET JEOL1200EX avec une tension d'accélération de 80kV ; la résolution est de 150eV et le délai d'acquisition d'environ 100s. Les observations ont été réalisées par Pierre Alcouffe, ingénieur d'étude au laboratoire IMP@INSA.

C.III.2.b. Observations

Une analyse des amas observés en MET nous indique qu'il s'agit bien d'un composé du zirconium. Par ailleurs, en focalisant le faisceau sur une zone de la matrice polymère ne renfermant pas d'amas visible, nous constatons tout de même la présence de cet élément (cf. Figure 3-19). Ceci nous indique que la matrice doit contenir des composés du zirconium qui ne sont pas assez condensés pour former des particules visibles en MET.

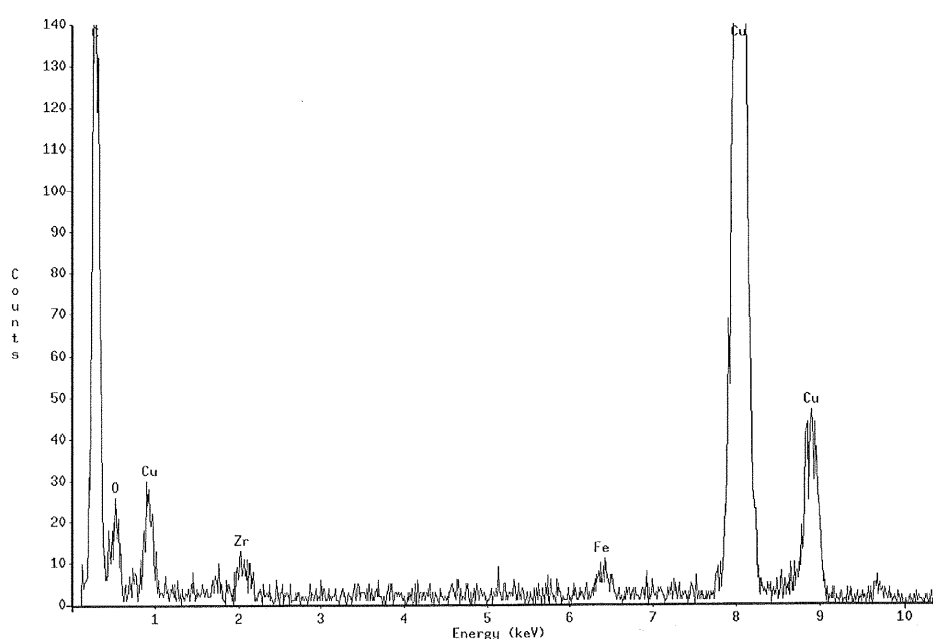


Figure 3-19 : Spectre obtenu par analyse EDX de la matrice polymère (sans amas) du vernis chargé avec 2% de nano-zircone ; support ; grille en cuivre

D. Etude des propriétés thermomécaniques des vernis nano-chargés

Nous allons à présent nous intéresser au comportement thermomécanique, étudié par DTMA, des films libres obtenus par photo-polymérisation des vernis nano-chargés et de leurs références.

D.I. Influence des nanoparticules de silice

Les courbes de $\tan(\delta)$ pour les vernis chargés avec de la nano-silice et pour leurs références sont présentées Figure 3-20. Pour comparaison, nous avons aussi fait figurer le vernis standard pétro-sourcé. Les courbes ont été décalées verticalement les unes par rapport aux autres afin de faciliter la lecture ; les valeurs ne doivent donc pas être prises en compte, mais les amplitudes sont comparables. Les caractéristiques des relaxations mécaniques principales de chacun des échantillons sont regroupées dans le Tableau 3-7 (valeurs moyennes) ; nous n'observons pas de relaxation mécanique secondaire.

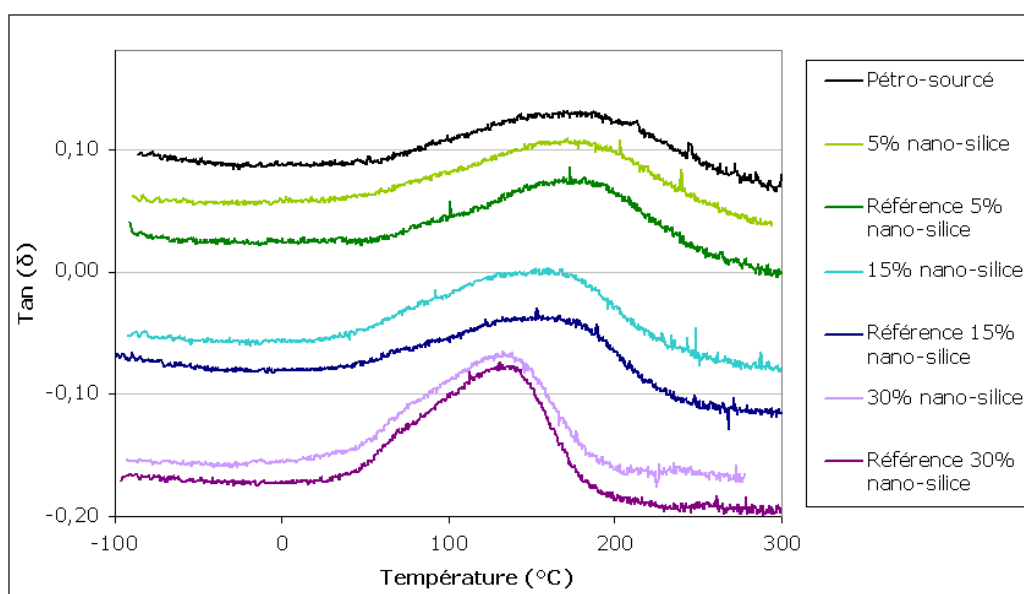


Figure 3-20 : Relaxation mécanique principale de vernis chargés ou non avec de la nano-silice

Nous remarquons que la relaxation mécanique des vernis de référence se décale d'environ 43°C vers les plus basses températures lorsque le taux de TPGDA évolue de 0% à 47,9%, et qu'elle s'affine puisque sa largeur passe de 115°C à 83°C environ. Ceci est lié à la structure de ce monomère, qui présente une chaîne entre fonctions acrylate plus longue et plus flexible que celle des autres monomères utilisés. Toutefois, sa proportion dans la matrice polymère doit être suffisamment

importante pour observer une modification notable ; par exemple, nous ne constatons pas de modification de la relaxation mécanique lorsque le taux de TPGDA n'est que de 6,1%.

Nous constatons par ailleurs que les courbes obtenues pour les vernis nano-chargés sont assez semblables à celles obtenues pour leurs références respectives. Notons que la nano-silice a tendance à élargir légèrement la relaxation pour des taux de charge supérieurs à 5%, traduisant un élargissement de la gamme de temps de relaxation. Nous supposons que cela est dû au fait que les charges perturbent la relaxation de certaines chaînes polymères, ce qui doit par ailleurs être accentué par l'existence de zones de plus forte concentration en nanoparticules (cf. § C.II.1). Toutefois, cette tendance n'est notable qu'à partir d'un certain taux de charge, ce qui est lié soit à l'effet réel de la charge, soit à la précision de l'appareillage utilisé.

Vernis	% TPGDA dans la matrice polymère	Température au maximum	Largeur à mi-hauteur
Standard pétro-sourcé	0%	176°C	115°C
5% nano-silice	6,1%	176°C	122°C
Référence 5% nano-silice		175°C	123°C
15% nano-silice	20,5%	155°C	130°C
Référence 15% nano-silice		156°C	104°C
30% nano-silice	49,8%	131°C	93°C
Référence 30% nano-silice		133°C	83°C

Tableau 3-7 : Caractéristiques de la relaxation mécanique principale de vernis chargés ou non avec de la nano-silice

En ce qui concerne les modules élastiques, nous avons choisi de ne pas représenter ceux du vernis chargé à 5% et de sa référence, car la reproductibilité des mesures s'est avérée insatisfaisante malgré le soin apporté à nos expérimentations. Rappelons par ailleurs qu'au vu de la précision des mesures de module élastique, nous ne pouvons proposer que des tendances.

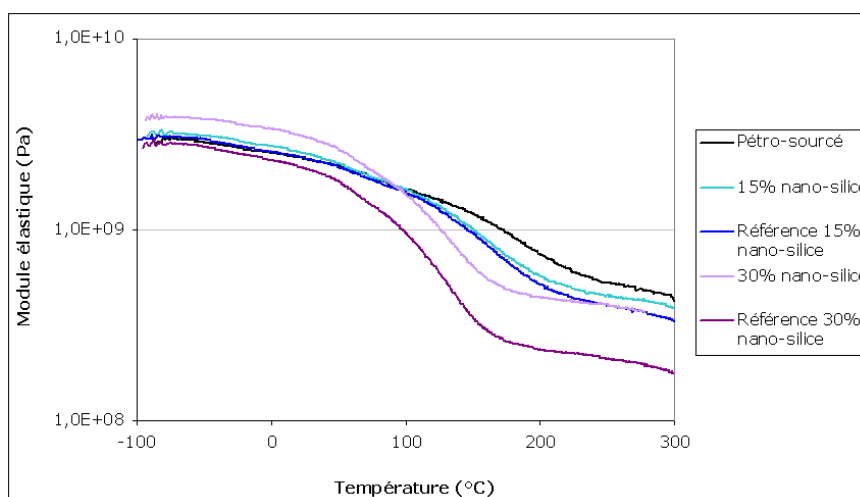


Figure 3-21 : Courbes de module élastique de vernis chargés ou non avec de la nano-silice

Nous constatons Figure 3-21 que dans le cas d'un taux de charge de 30%, la nano-silice permet d'augmenter le module élastique du matériau au plateau caoutchoutique (de plus de 1.10^8 Pa). Rappelons toutefois que dans ce cas extrême, le module du vernis de référence est plus faible que celui des autres vernis étudiés. Ceci est lié à la composition de sa matrice polymère, qui contient un fort taux de TPGDA (49,8%), monomère au squelette relativement flexible. Ajoutons de plus que l'augmentation du taux de TPGDA conduit à une diminution de la quantité d'oligomère pouvant aller jusqu'à 12% et à une diminution de la densité de doubles liaisons acrylate dans le vernis (cf. Figure 3-22 ; méthode de dosage décrite en Annexe D). Or comme nous l'avons mentionné au Chapitre 2 (§ B.II.), plus la densité de doubles liaisons acrylate et le taux d'oligomère très fonctionnel sont faibles, moins la densité de réticulation est importante. Les matériaux étudiés étant tous réticulés à un degré similaire (95% de conversion), il est donc raisonnable de supposer que l'augmentation du taux de TPGDA s'accompagne d'une diminution de la densité de réticulation du réseau, et par conséquent du module élastique. L'effet des nanoparticules, introduites en grande quantité, n'est alors pas surprenant ; elles constituent des nodules de haute dureté, et peuvent éventuellement jouer le rôle de nœuds de réticulation si elles sont liées de façon covalente au réseau. Précisons toutefois que nous ne savons pas si leur agent de modification de surface prend part à la polymérisation.

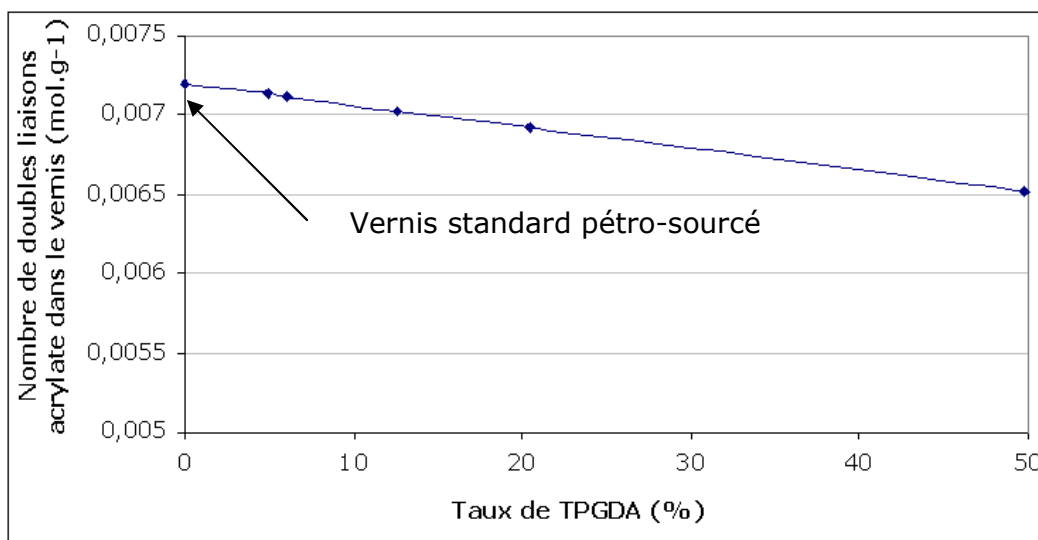


Figure 3-22 : Evolution de la densité de doubles liaisons acrylate dans les vernis de référence en fonction de leur taux de TPGDA

Lorsque le taux de charge est de 15%, nous constatons que le module élastique a seulement tendance à être légèrement supérieur à celui du matériau de référence. Dans ce cas, l'effet de la nano-silice est assez faible car le module du vernis de référence est déjà relativement élevé.

D.II. Influence des nanoparticules d'alumine

Les courbes de $\tan(\delta)$ des vernis chargés avec de la nano-alumine et de leurs références sont présentées Figure 3-23 ; de la même manière que précédemment, les courbes ont été décalées verticalement les unes par rapport aux autres afin de faciliter la comparaison. Les caractéristiques des relaxations mécaniques principales (valeurs moyennes) sont par ailleurs regroupées dans le Tableau 3-8 ; aucune relaxation mécanique secondaire n'est observée.

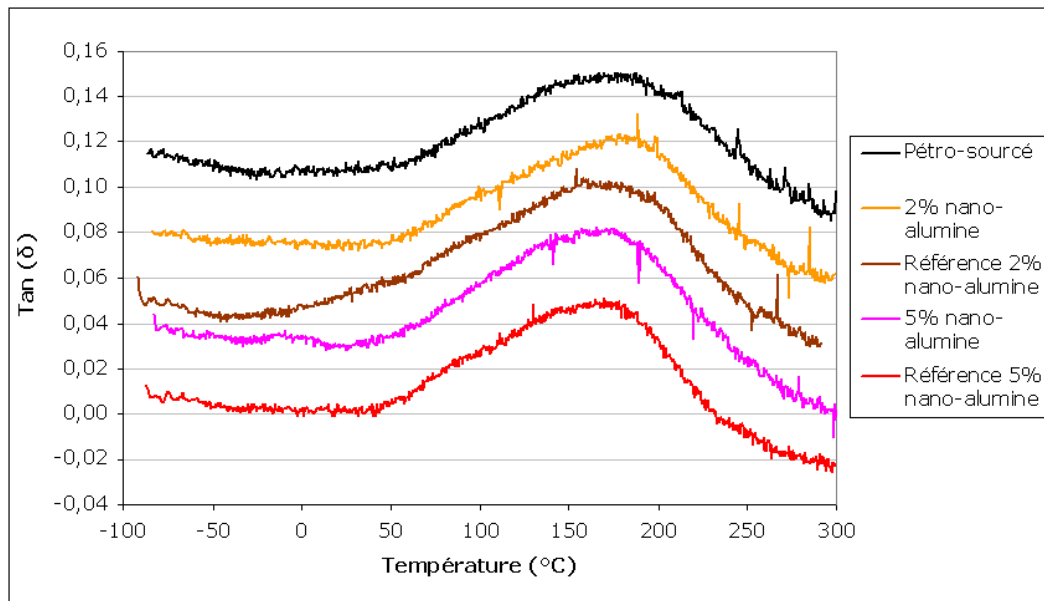


Figure 3-23 : Relaxation mécanique de vernis chargés ou non avec de la nano-alumine

Vernis	% TPGDA dans la matrice polymère	Température au maximum	Largeur à mi-hauteur
Standard pétro-sourcé	0%	176°C	115°C
2% nano-alumine	4,9%	175°C	125°C
Référence 2% nano-alumine		178°C	129°C
5% nano-alumine	12,6%	171°C	120°C
Référence 5% nano-alumine		170°C	122°C

Tableau 3-8 : Caractéristiques de la relaxation mécanique principale de vernis chargés ou non avec de la nano-alumine

Nous constatons que la présence de nano-alumine dans les vernis n'a aucune influence sur la relaxation mécanique de ceux-ci. Par ailleurs, considérant la reproductibilité des mesures, nous ne constatons aucune évolution du module élastique due à la présence des nano-charges (cf. Figure 3-24). Mais comme nous l'avons déjà signalé, le module élastique des vernis de référence est déjà élevé.

Cette absence de modification des propriétés thermomécaniques est peut être liée au faible taux de charge. Rappelons en effet que le matériau contenant 5% de nano-silice avait lui aussi des propriétés similaires à celles de sa référence. Toutefois, cette concentration limite a été choisie car un taux d'incorporation de nano-alumine plus élevé accentuerait l'aspect trouble du matériau (cf. § A.IV.).

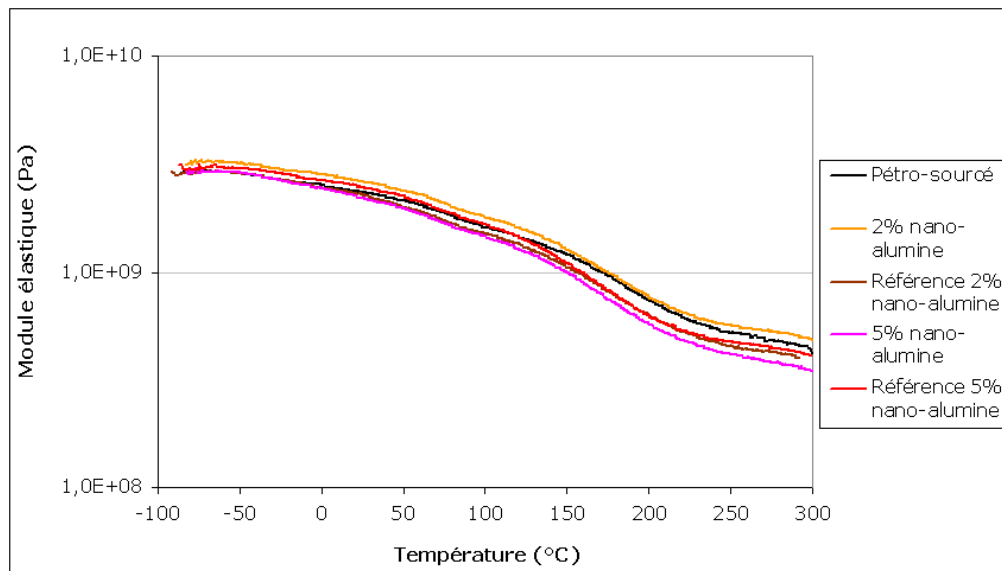


Figure 3-24 : Courbes de module élastique de vernis chargés ou non avec de la nano-alumine

D.III. Influence des nanoparticules de zircone

Les courbes illustrant la relaxation mécanique des vernis chargés avec de la nano-zircone sont présentées Figure 3-25 et leurs caractéristiques (moyennes) sont regroupées dans le Tableau 3-9. Nous n'observons aucune relaxation mécanique secondaire. Afin de faciliter la comparaison, les courbes ont été décalées les unes par rapport aux autres. Nous rappelons que la nano-zircone étant dispersée dans le monomère MPDDA, la référence correspondant à ces vernis est le standard pétro-sourcé.

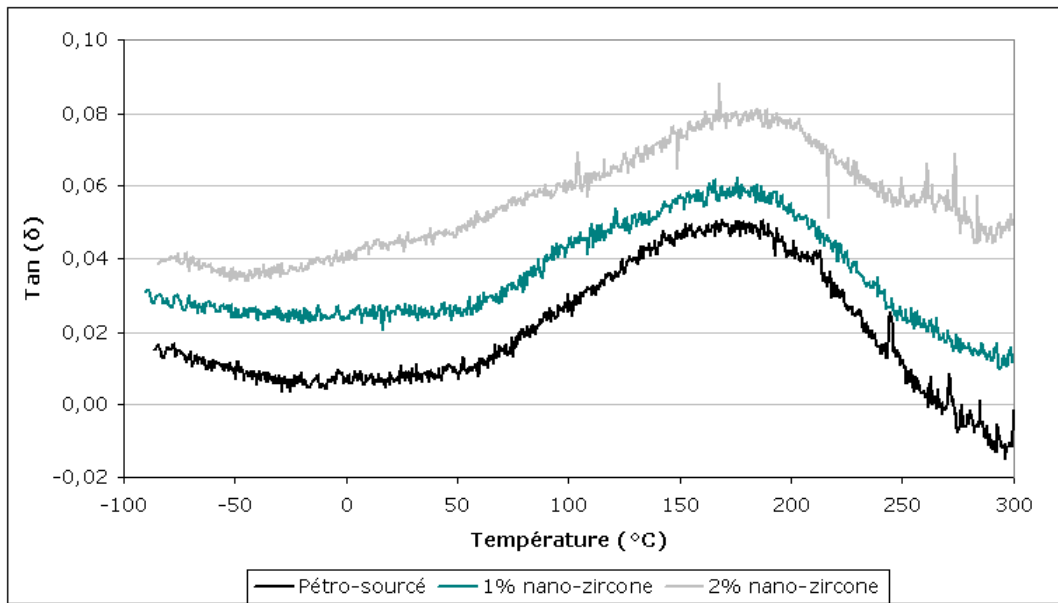


Figure 3-25 : Relaxation mécanique principale de vernis chargés ou non avec de la nano-zircone

Vernis	Température au maximum	Largeur à mi-hauteur
Standard pétro-sourcé	176°C	115°C
1% nano-zircone	172°C	132°C
2% nano-zircone	187°C	149°C

Tableau 3-9 : Caractéristiques de la relaxation mécanique principale de vernis chargés ou non avec de la nano-zircone

Nous constatons que la présence de nano-zircone a tendance à élargir la relaxation mécanique et par conséquent la gamme de temps de relaxation au sein du matériau, ce qui pourrait être lié à la présence des composés du zirconium dans la matrice polymère. Notons en particulier que pour un taux de charge de 2%, elle débute à basse température (vers -30°C) et son maximum est décalé vers de plus hautes températures de 11°C par rapport au vernis standard pétro-sourcé. Ainsi à température ambiante et à 1Hz, le matériau est déjà dans sa relaxation mécanique.

Ceci pourrait peut être expliquer la compression des coupes observées en MET (cf. § C.III.1). En revanche en ce qui concerne le niveau du module élastique, au vu de la précision des mesures effectuées, nous n'observons aucun effet de la nano-zircone (cf. Figure 3-26).

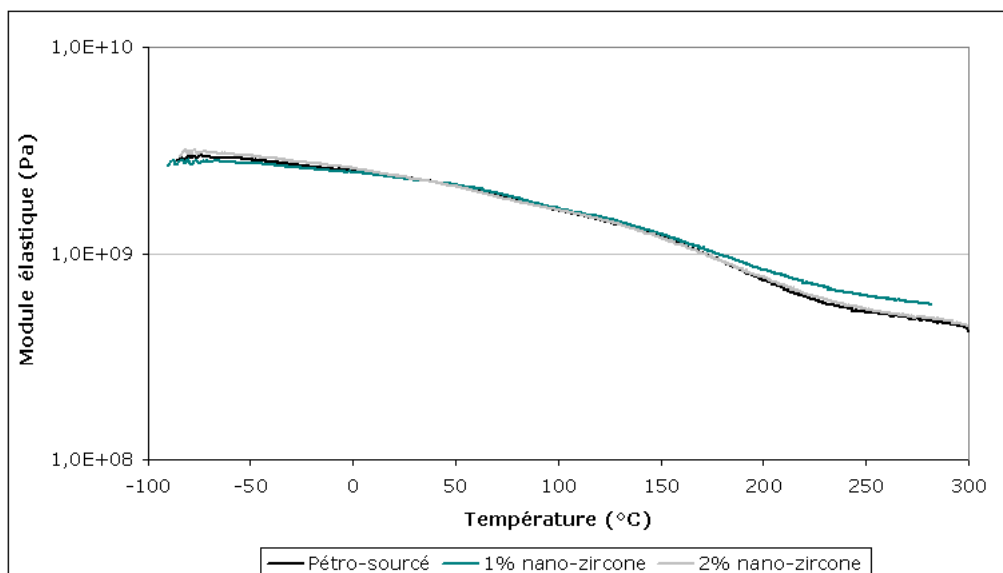


Figure 3-26 : Courbes de module élastique des vernis chargés ou non avec de la nano-zircone

D.IV. Conclusion

Un faible taux de charge en nano-silice ou nano-alumine ne conduit pas à une modification des propriétés thermomécaniques étudiées. Concernant le module élastique, nous pouvons supposer que cela est dû à la valeur relativement élevée de ce dernier pour les vernis de référence : il est difficile de l'augmenter encore plus. Par ailleurs, la relaxation mécanique pour les vernis non chargés est déjà assez large. Nous supposons que l'ajout des nanoparticules modifie les temps de relaxation de certaines chaînes polymères, mais que ces temps restent dans la gamme préexistante ; par conséquent, cela passe « inaperçu ». Le pourcentage de nano-silice incorporé doit être suffisamment important ($\geq 15\%$) pour observer une influence de cette dernière, notamment sur le module. En effet, l'augmentation de la

proportion de TPGDA dans la matrice polymère a tendance à faire diminuer ce dernier et la largeur de la relaxation mécanique.

En ce qui concerne la nano-zircone, nous observons un élargissement de la relaxation mécanique pour un taux de charge de 2%. Nous supposons que la présence de composés du zirconium dans la matrice polymère est à l'origine d'une modification importante des temps de relaxation des chaînes polymères. En revanche, le module n'est pas modifié, ce que nous expliquons de la même manière que précédemment.

E. Etude de la résistance à la rayure des vernis nano-chargés

Intéressons-nous à présent à l'influence des nanoparticules sur la résistance à la rayure intrinsèque des vernis (150 μ m) ainsi que sur celle des revêtements (faible épaisseur, environ 14 μ m). Nous considérons que dans ce dernier cas, tous les vernis ont une épaisseur comparable.

E.I. Influence des nanoparticules de silice et d'alumine

La nano-silice et la nano-alumine étant dispersées dans le même monomère, nous avons choisi de regrouper l'étude de leur influence sur la résistance à la rayure des vernis. D'après les analyses DTMA, tous les matériaux étudiés sont sollicités dans le même état thermomécanique (plutôt vitreux à la température des essais de micro-scratch, soit 23°C).

Rappelons que le taux de TPGDA dans la matrice polymère d'un vernis nano-chargé est le même que pour sa référence ; pour 2% de nano-alumine : 4,9% ; 5% nano-silice : 6,1% ; 5% de nano-alumine : 12,6% ; 15% de nano-silice : 20,5% ; 30% de nano-silice : 49,8%.

E.I.1. Influence des nanoparticules de silice

E.I.1.a. Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux

La Figure 3-27 nous permet de constater que la profondeur résiduelle des rayures réalisées lors des tests de scratch augmente avec le taux de TPGDA, par exemple de l'ordre de $2\mu\text{m}$ pour une charge normale de 9N lorsque ce taux passe de 0 à 49,8% pour les vernis non chargés (respectivement standard pétro-sourcé et de référence pour 30% de nano-silice). Toutefois, la présence de la nano-silice permet de limiter cette profondeur résiduelle, d'autant plus que sa concentration est élevée. Ainsi pour une charge normale de 9N, la profondeur résiduelle de la rayure passe de $4,0 \pm 0,2\mu\text{m}$ à $3,8 \pm 0,1\mu\text{m}$ lorsque le taux de charge est de 5%, et de $6,3 \pm 0,1\mu\text{m}$ à $4,7 \pm 0,2\mu\text{m}$ lorsque ce taux est de 30%. Aucun vernis ne présente de profondeur résiduelle de rayure notablement inférieure à celle du vernis standard pétro-sourcé.

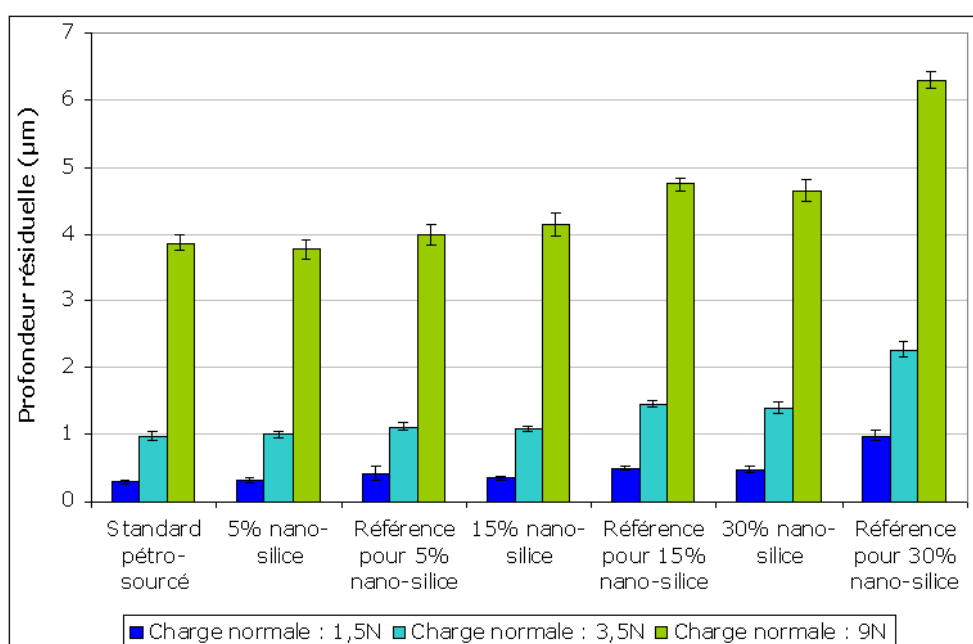


Figure 3-27 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure pour des vernis chargés ou non avec de la nano-silice, déposés sur PC à $150\mu\text{m}$

Vernis	% TPGDA dans la matrice polymère	Profondeur indentée (μm) aux charges normales :		
		1,5N	3,5N	9N
Standard pétro-sourcé	0%	12,83 +/- 0,14	26,47 +/- 0,36	57,62 +/- 2,07
5% nano-silice	6,1%	12,51 +/- 0,07	25,96 +/- 0,15	55,85 +/- 0,67
Référence pour 5% nano-silice		13,00 +/- 0,23	27,03 +/- 0,63	59,92 +/- 2,66
15% nano-silice	20,5%	12,36 +/- 0,21	25,57 +/- 0,06	54,55 +/- 1,98
Référence pour 15% nano-silice		14,45 +/- 0,62	30,65 +/- 1,82	71,21 +/- 6,32
30% nano-silice	49,8%	12,55 +/- 0,37	25,84 +/- 0,91	54,19 +/- 2,34
Référence pour 30% nano-silice		16,09 +/- 0,26	32,55 +/- 0,67	64,42 +/- 1,05

Tableau 3-10 : Récapitulatif des profondeurs indentées lors des tests de scratch pour des vernis chargés ou non avec de la nano-silice, déposés sur PC à 150 μm

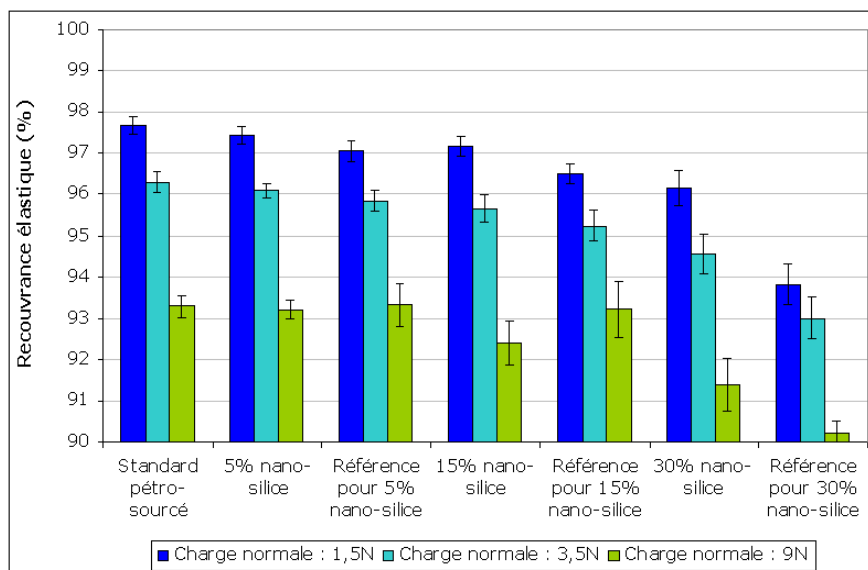


Figure 3-28 : Recouvrance élastique de vernis chargés ou non avec de la nano-silice, déposés sur PC à 150 μm

Globalement, l'ajout de TPGDA dans la matrice polymère est à l'origine d'une augmentation de la profondeur indentée, par exemple d'au moins 5 μ m lorsque la charge normale est de 3,5N et que le taux de TPGDA passe de 0 à 49,8% dans les vernis non-chargés (cf. Tableau 3-10). Nous remarquons que l'ajout de ce monomère conduit à une diminution de la recouvrance élastique (cf. Figure 3-28) ; elle évolue de 96,3 \pm 0,3% à 93,0 \pm 0,5% dans les mêmes conditions que précédemment. Nous remarquons tout de même que les recouvrances élastiques observées restent relativement élevées (supérieures à 90%). Ces observations sont en accord avec celles que nous avons faites précédemment au sujet de la profondeur résiduelle de la rayure.

La nano-silice contenue dans les vernis nano-chargés permet de limiter la profondeur indentée par rapport aux vernis de référence. Un ajout de 30% de nano-silice permet de la faire diminuer d'au moins 5 μ m pour une charge normale de 3,5N ; cet effet est moins important dans le cas du vernis chargé à hauteur de 5%, puisque la diminution est de l'ordre du micron. L'influence des nanoparticules sur la recouvrance élastique est essentiellement notable pour un taux de charge de 30%, pour lequel elle augmente de 93,0 \pm 0,5% à 94,6 \pm 0,5% pour une charge normale de 3,5N. En considérant pour chaque échantillon les profondeurs indentée et résiduelle ainsi que la recouvrance élastique, nous constatons qu'aucun des vernis étudiés ne présente une meilleure résistance à la rayure intrinsèque que le vernis standard pétro-sourcé.

E.I.1.b. Résistance à la rayure des revêtements

Nous constatons Figure 3-29 que la profondeur résiduelle des rayures réalisées lors des tests de scratch sur les revêtements d'environ 14 μ m a tendance à augmenter lorsque le taux de TPGDA dans les matériaux non chargés augmente de 6,1% à 49,8%, ce qui correspond respectivement aux références pour 5% et 30% de nano-silice. La présence de cette dernière permet de diminuer cette profondeur d'au moins 1 μ m pour un taux de charge de 30% et une charge normale de 1,3N. Pour des taux de 5% et 15% de nano-silice, l'effet de cette dernière est très faible voire nul.

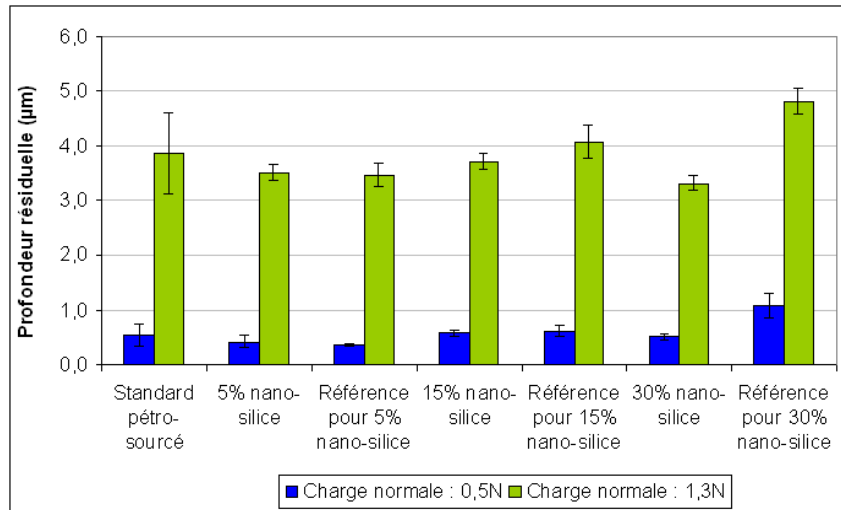


Figure 3-29 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure, pour des vernis chargés ou non avec de la nano-silice, déposés en faible épaisseur (~14µm) sur PC

La profondeur indentée est similaire pour tous les revêtements étudiés (cf. Tableau 3-11). Concernant la recouvrance élastique, nous ne notons un effet de la nano-silice que pour un taux de charge de 30%, qui permet de la faire augmenter de 71,8 +/- 1,3% à 78,5 +/- 0,8% (cf. Figure 3-30).

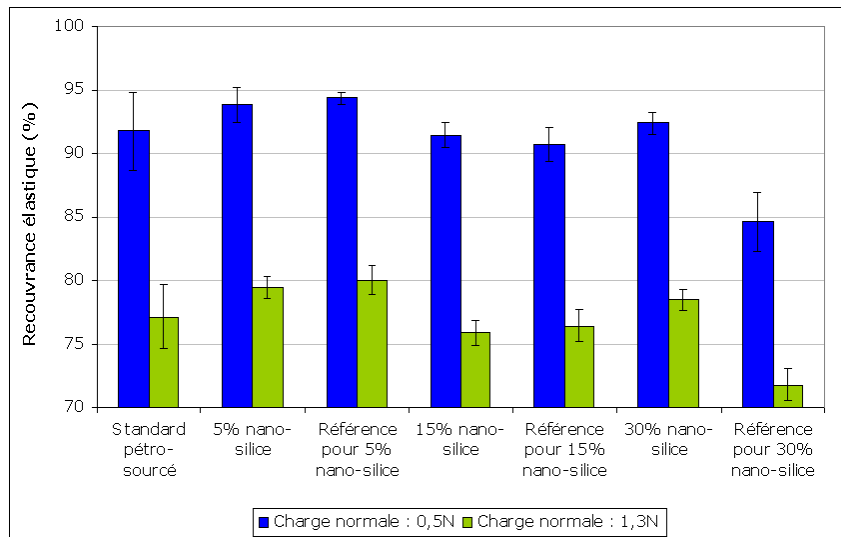


Figure 3-30 : Comparaison de la recouvrance élastique de vernis chargés ou non avec de la nano-silice, déposés en faible épaisseur (~14µm) sur PC

Vernis	Profondeur indentée (μm) aux charges normales :	
	0,5N	1,3N
Standard pétro-sourcé	6,48 +/- 0,11	16,99 +/- 0,29
5% nano-silice	6,40 +/- 0,33	17,08 +/- 0,10
Référence pour 5% nano-silice	6,34 +/- 0,04	17,33 +/- 0,09
15% nano-silice	6,44 +/- 0,74	17,32 +/- 0,09
Référence pour 15% nano-silice	6,54 +/- 0,06	17,31 +/- 0,08
30% nano-silice	6,62 +/- 0,10	17,09 +/- 0,12
Référence pour 30% nano-silice	6,95 +/- 0,04	17,10 +/- 0,12

Tableau 3-11 : Résultats des profondeurs indentées lors des tests de scratch pour des vernis chargés ou non avec de la nano-silice, déposés en faible épaisseur ($\sim 14\mu\text{m}$) sur PC

Nous remarquons Figure 3-31 que la nano-silice semble avoir tendance, essentiellement pour des taux de charge de 5% et 15%, à diminuer les charges critiques par rapport aux vernis de référence. Toutefois, nous remarquons que comme dans le cas de ces derniers, les deux premières charges critiques des vernis chargés sont supérieures à 2,5N et 3N respectivement. Elles sont donc plus élevées que celles du vernis standard pétro-sourcé, qui sont inférieures à 2,5N et 3N respectivement. Nous supposons que cette augmentation est due à la présence de TPGDA dans la matrice polymère, qui permet de retarder la transition ductile-fragile. Nous avons souhaité vérifier cela par des mesures de traction, mais la fragilité de nos matériaux ne nous a pas permis de mener à bien nos expérimentations. Précisons par ailleurs que s'il y a modification des champs de contraintes générés dans les matériaux, cela ne se remarque pas par un changement de la forme des craquelures.

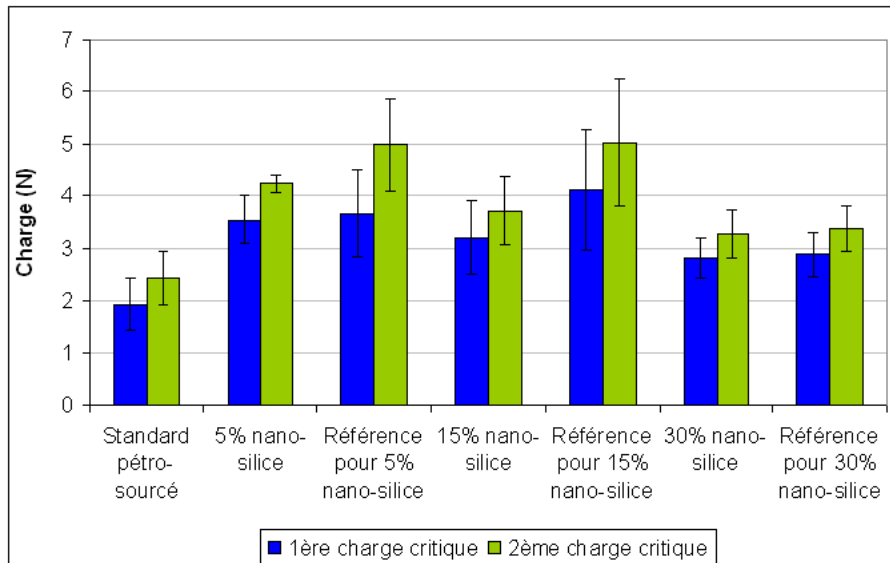


Figure 3-31 : Comparaison des charges critiques de vernis chargés ou non avec de la nano-silice, déposés en faible épaisseur ($\sim 14\mu\text{m}$) sur PC

Du point de vue de la résistance à la rayure globale et dans le cadre de notre application, nous pourrions retenir le vernis de référence pour 5% de nano-silice. En effet, ce dernier présente un bon compromis entre recouvrance élastique et charges critiques, et semble donc plus performant en tant que revêtement que le vernis standard pétro-sourcé.

E.I.2. Influence des nanoparticules d'alumine

E.I.2.a. Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux

Nous constatons Figure 3-32 une augmentation de la profondeur résiduelle de la rayure de l'ordre de $0,7\mu\text{m}$ pour une charge normale de 9N, lorsque le taux de TPGDA des vernis non chargés augmente de 4,9% à 6,1%, ce qui correspond respectivement aux références pour 2% et 5% de nano-alumine. L'influence de la nano-alumine sur la profondeur résiduelle n'est pas clairement mise en évidence.

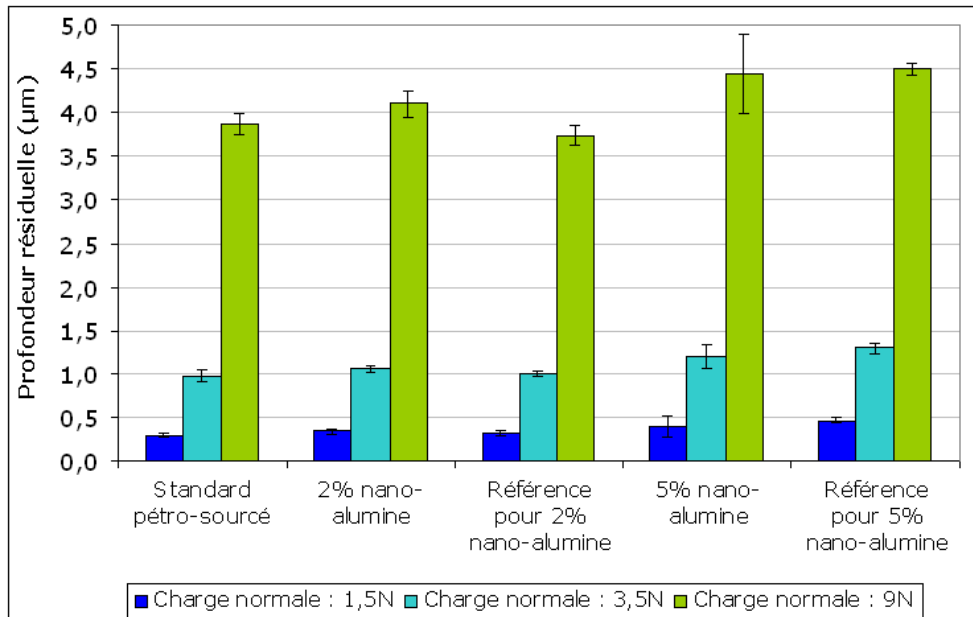


Figure 3-32 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure pour des vernis chargés ou non avec de la nano-alumine, déposés sur PC à 150µm

Par ailleurs pour tous les matériaux testés, la profondeur indentée et la recouvrance élastique sont similaires (cf. Tableau 3-12).

Vernis	Charge normale : 1,5N		Charge normale : 3,5N		Charge normale : 9N	
	P_d (µm)	R_e (%)	P_d (µm)	R_e (%)	P_d (µm)	R_e (%)
Standard pétro-sourcé	12,83 +/- 0,14	97,68 +/- 0,22	26,47 +/- 0,36	96,29 +/- 0,26	57,62 +/- 2,07	93,28 +/- 0,27
2% nano-alumine	13,11 +/- 0,70	97,40 +/- 0,30	27,24 +/- 1,79	96,10 +/- 0,38	58,76 +/- 5,39	93,02 +/- 0,75
Référence pour 2% nano-alumine	12,87 +/- 0,06	97,50 +/- 0,20	26,47 +/- 0,14	96,21 +/- 0,11	55,85 +/- 0,41	93,34 +/- 0,17
5% nano-alumine	13,13 +/- 0,64	96,98 +/- 0,96	27,21 +/- 1,38	95,58 +/- 0,71	57,46 +/- 2,72	92,26 +/- 1,15
Référence pour 5% nano-alumine	13,23 +/- 0,47	96,49 +/- 0,28	27,41 +/- 0,58	95,26 +/- 0,27	57,83 +/- 1,91	92,23 +/- 0,30

Tableau 3-12 : Résultats des tests de scratch pour des vernis chargés ou non avec de la nano-alumine, déposés sur PC à 150µm

Rappelons que le taux de TPGDA dans la matrice polymère du vernis chargé avec 2% de nano-alumine, ainsi que dans celle de sa référence, est de 4,9% ; ce taux est de 12,6% pour le vernis chargé à hauteur de 5% et pour sa référence. En considérant le pourcentage de TPGDA dans la matrice polymère, les résultats obtenus pour les vernis de référence de la nano-alumine sont en accord avec ceux des vernis de référence de la nano-silice. Par ailleurs, nous constatons que la nano-alumine n'améliore pas la résistance à la rayure intrinsèque des vernis étudiés.

E.I.2.b. Résistance à la rayure des revêtements

La Figure 3-33 présente la profondeur résiduelle des rayures réalisées lors des tests de scratch sur les revêtements chargés ou non avec de la nano-alumine. Au vu des barres d'erreur, nous ne pouvons que constater qu'un taux de charge de 2% permet une très légère diminution, d'environ 0,5 μ m, de cette profondeur résiduelle pour une charge normale de 1,3N.

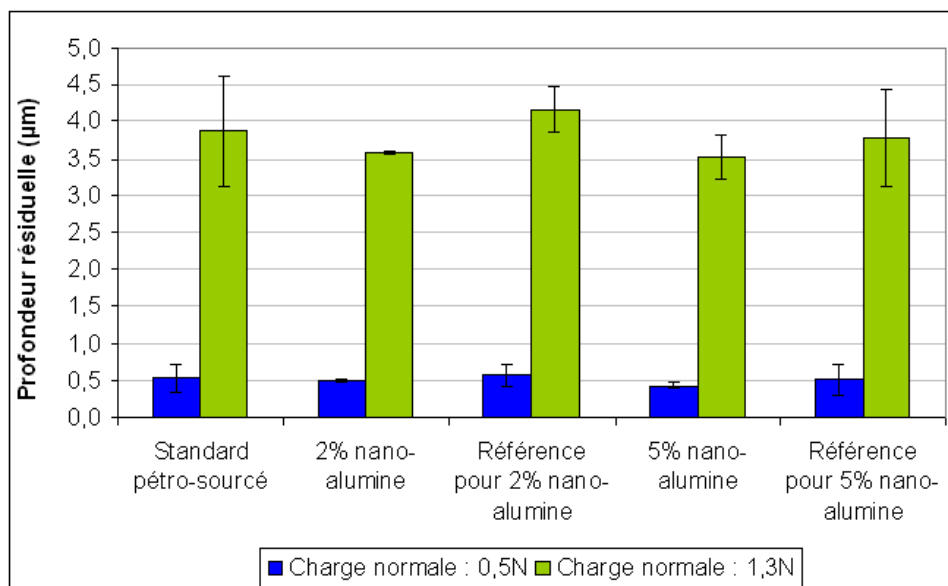


Figure 3-33 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure pour des vernis chargés ou non avec de la nano-alumine, déposés en faible épaisseur (~14 μ m) sur PC

Les résultats des tests de scratch pour ces mêmes revêtements sont regroupés au Tableau 3-13. Nous constatons que la profondeur indentée et la recouvrance élastique sont similaires pour tous les vernis testés. La présence de nano-alumine ne limite pas la pénétration de l'indenteur et n'améliore pas non plus la recouvrance élastique.

Vernis	Charge normale : 0,5N		Charge normale : 1,3N	
	P_d (μm)	R_e (%)	P_d (μm)	R_e (%)
Standard pétro-sourcé	6,48 +/- 0,11	91,75 +/- 3,08	16,99 +/- 0,29	77,18 +/- 2,54
2% nano- alumine	6,30 +/- 0,09	92,04 +/- 0,46	16,67 +/- 0,25	78,46 +/- 0,30
Référence pour 2%w nano-alumine	6,56 +/- 0,03	91,17 +/- 2,25	17,28 +/- 0,07	75,88 +/- 1,83
5%w nano- alumine	6,47 +/- 0,12	93,59 +/- 0,63	17,35 +/- 0,33	79,70 +/- 1,65
Référence pour 5%w nano-alumine	6,55 +/- 0,05	92,22 +/- 3,34	17,45 +/- 0,10	78,30 +/- 3,81

Tableau 3-13 : Résultats des tests de scratch pour des vernis chargés ou non avec de la nano-alumine, déposés en faible épaisseur ($\sim 14\mu\text{m}$) sur PC

Cependant, de la même manière que dans le cas de la nano-silice, nous observons que les deux premières charges critiques des vernis contenant de la nano-alumine sont globalement supérieures à 2,5N et 3N respectivement (cf. Figure 3-34) ; c'est aussi le cas pour les vernis de référence. Ces charges sont donc plus élevées que celles du vernis standard pétro-sourcé, qui sont justement inférieures respectivement aux valeurs précédemment citées. Dans le cas particulier du vernis chargé à hauteur de 5%, les nanoparticules semblent d'ailleurs permettre d'augmenter encore plus les valeurs des deux premières charges critiques, puisque celles-ci sont respectivement supérieures à 3N et 4N, ce qui est intéressant d'un point de vue applicatif puisque nous souhaitons retarder l'apparition des craquelures.

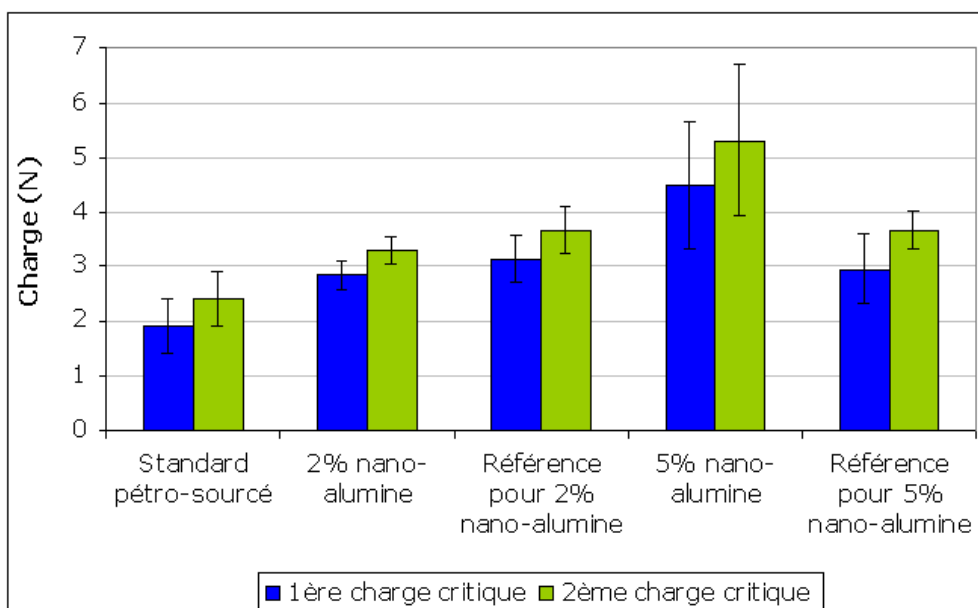


Figure 3-34 : Comparaison des charges critiques de vernis chargés ou non avec de la nano-alumine, déposés en faible épaisseur ($\sim 14\mu\text{m}$) sur PC

E.I.3. Conclusion générale sur la nano-silice et la nano-alumine

L'enrichissement en nanoparticules observé à la surface du matériau (cf. C.I. et C.II) ne conduit pas à une diminution de la profondeur indentée dans cette zone ; elle reste similaire pour tous les matériaux chargés et non chargés étudiés, comme nous pouvons le constater Figure 3-35 dans le cas d'un taux de charge de 5% de nano-silice. Toutefois, peut-être que les conditions utilisées, notamment la rampe de charge, sont trop drastiques pour observer un éventuel effet de cet enrichissement.

En considérant les tests de scratch dans leur globalité, nous ne constatons une amélioration des profondeurs indentée et résiduelle, ainsi que de la recouvrance élastique, que dans le cas extrême d'un taux élevé de nano-silice dans le vernis, autrement dit pour un pourcentage important de TPGDA dans la matrice polymère. En effet, l'augmentation du taux de ce monomère dans la matrice polymère conduit à une augmentation des profondeurs indentée et résiduelle, ainsi qu'à une diminution de la recouvrance élastique.

En ce qui concerne les charges critiques, leur amélioration tient quant à elle plus de l'introduction dans la matrice polymère de TPGDA qu'à la présence des nanoparticules. Ce monomère permet de retarder la transition ductile-fragile du matériau, et ce même lorsque son pourcentage est faible (4,9%). Toutefois, toutes les craquelures observées ayant des formes similaires, aucune modification visible de la forme des champs de contraintes n'est mise en évidence. Précisons tout de même que la nano-alumine incorporée à hauteur de 5% favorise elle aussi l'augmentation des charges critiques, ce qui n'est pas le cas pour la nano-silice. Cette différence de comportement entre les nano-charges peut être due à la distribution de taille des particules, plus large dans le cas de la nano-alumine, ou encore à la nature de leur modification de surface.

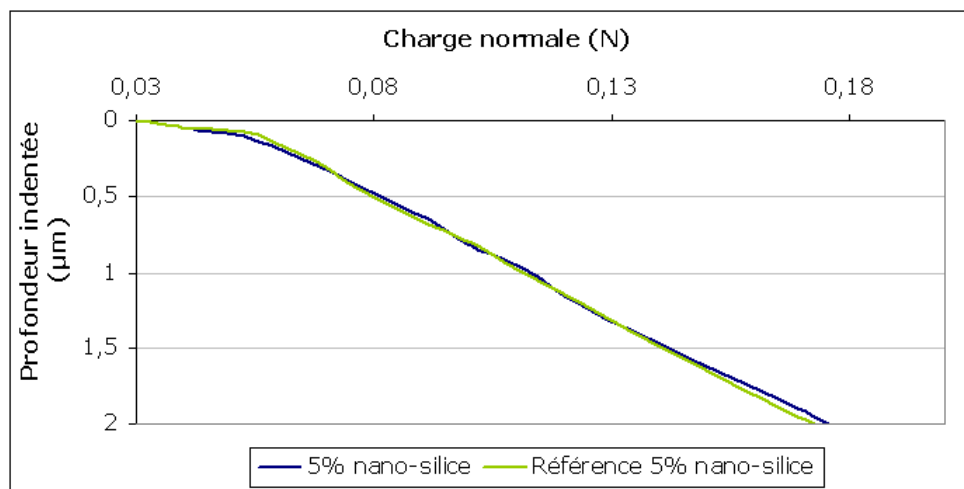


Figure 3-35 : Influence de la nano-silice contenue dans le vernis sur la profondeur indentée en surface d'un revêtement de 14µm déposé sur PC

Ainsi que le soulignent Dasari *et al.* ^[DAS09] dans leur revue, le rôle joué par les nanoparticules dans les processus d'endommagement reste incompris, et leur présence ne conduit pas forcément à une amélioration de la résistance à l'endommagement. Comme nous avons d'ailleurs pu le constater dans les travaux de Bautista *et al.* ^[BAU11], l'influence que peuvent avoir les nanoparticules sur la résistance à la rayure d'un revêtement dépend fortement de la matrice polymère

dans laquelle elles sont incorporées. Nous pouvons aussi nous interroger sur l'importance de la taille des nanoparticules et de leur état de percolation. Enfin, comme nous l'avons déjà souligné, se pose la question du matériau de départ : dans quelle mesure des nanoparticules peuvent-elles améliorer la résistance à la rayure d'un revêtement, si celui-ci présente déjà de bonnes propriétés lorsqu'il n'est pas chargé ?

E.II. Influence des nanoparticules de zircon

Intéressons-nous à présent à l'influence de la nano-zircon sur la résistance à la rayure du vernis. Nous rappelons que la référence pour les vernis en question correspond au standard pétro-sourcé. Par ailleurs, nous avons constaté lors des analyses thermomécaniques à 1Hz que ce dernier et le vernis chargé à hauteur de 1% sont à l'état vitreux, alors que celui chargé à 2% est déjà dans sa relaxation mécanique à température ambiante.

E.II.1. Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux

Nous constatons Figure 3-36 que la profondeur de la rayure après le test de scratch est légèrement moins importante pour le vernis chargé avec 2% de nano-zircon que pour le vernis standard pétro-sourcé.

Nous constatons aussi que la profondeur indentée est globalement similaire pour tous les vernis étudiés (cf. Tableau 3-14). L'ajout de 2% de nano-zircon dans le vernis a très légèrement tendance à augmenter la recouvrance élastique, mais cela reste extrêmement faible au vu des barres d'erreur. Globalement, la présence de nano-zircon dans le vernis ne modifie pas de façon notable sa résistance à la rayure intrinsèque.

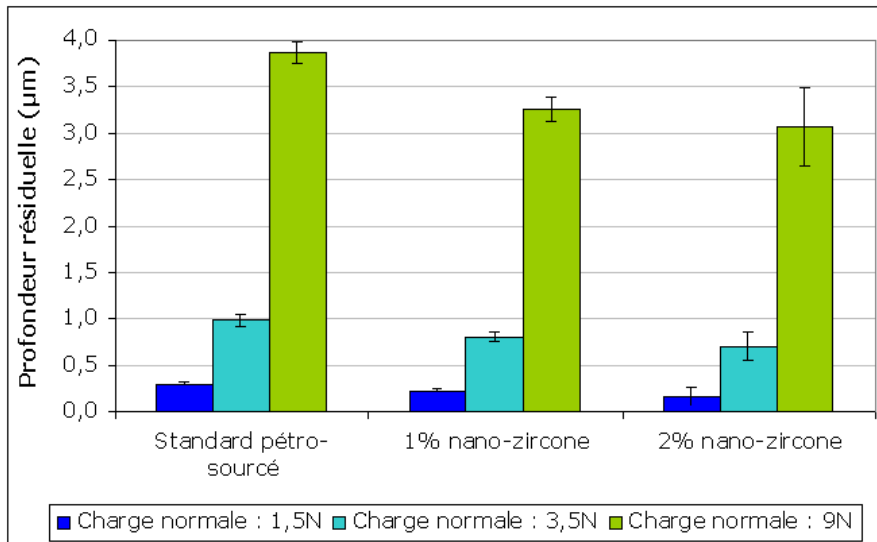


Figure 3-36 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure pour des vernis chargés ou non avec de la nano-zircone, déposés sur PC à 150µm

Vernis	Charge normale : 1,5N		Charge normale : 3,5N		Charge normale : 9N	
	P_d (µm)	R_e (%)	P_d (µm)	R_e (%)	P_d (µm)	R_e (%)
Standard pétro-sourcé	12,83 +/- 0,14	97,68 +/- 0,22	26,47 +/- 0,36	96,29 +/- 0,26	57,62 +/- 2,07	93,28 +/- 0,27
1% nano-zircone	12,67 +/- 0,25	98,16 +/- 0,17	26,31 +/- 0,70	96,93 +/- 0,26	56,72 +/- 2,84	94,24 +/- 0,45
2% nano-zircone	12,35 +/- 0,22	98,64 +/- 0,83	25,44 +/- 0,42	97,24 +/- 0,58	54,09 +/- 1,76	94,33 +/- 0,64

Tableau 3-14 : Résultats des tests de scratch pour des vernis chargés ou non avec de la nano-zircone, déposés sur PC à 150µm

E.II.2. Résistance à la rayure des revêtements

Nous constatons Figure 3-37 que la profondeur résiduelle des rayures générées lors des tests de scratch est similaire pour tous les revêtements testés, qu'ils contiennent ou non de la nano-zircone.

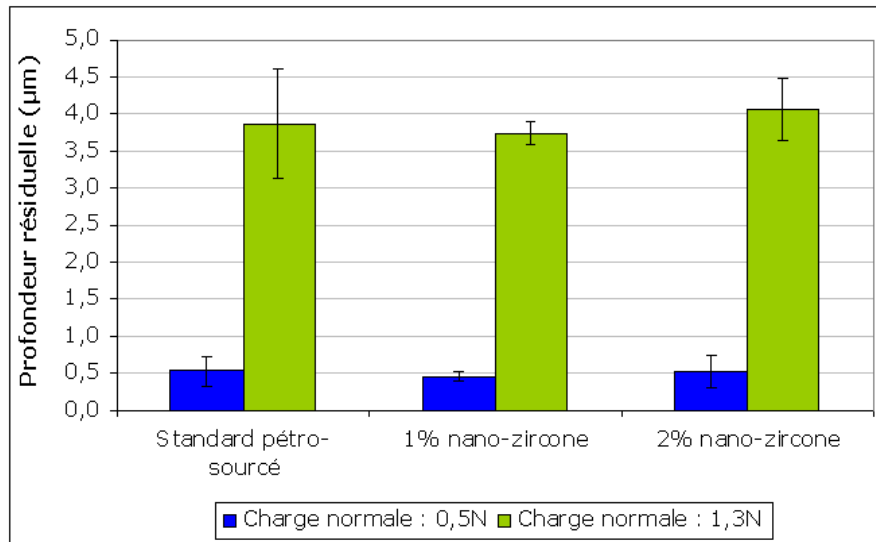


Figure 3-37 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure pour des vernis chargés ou non avec de la nano-zircone, déposés en faible épaisseur sur polycarbonate

Le Tableau 3-15 regroupe les résultats des tests de scratch pour les revêtements chargés avec de la nano-zircone. La présence de cette dernière dans le matériau n'influe pas sur la profondeur indentée, ni de façon notable sur la recouvrance élastique. En ce qui concerne les charges critiques, elles semblent légèrement plus élevées pour le vernis chargé avec 1% de nano-zircone (cf. Figure 3-38), mais cela reste faible en comparaison avec l'augmentation due à l'ajout de TPGDA (cf. § E.I.). Nous ne constatons aucune modification de la forme des craquelures générées lors des tests de micro-scratch pour les vernis contenant de la nano-zircone.

Vernis	Charge normale : 0,5N		Charge normale : 1,3N	
	P_d (µm)	R_e (%)	P_d (µm)	R_e (%)
Standard pétro-sourcé	6,48 +/- 0,11	91,75 +/- 3,08	16,99 +/- 0,29	77,18 +/- 2,54
1% nano-zircone	6,49 +/- 0,04	93,00 +/- 1,07	17,31 +/- 0,17	78,35 +/- 1,03
2% nano-zircone	6,47 +/- 0,04	91,97 +/- 3,29	17,16 +/- 0,08	76,32 +/- 2,57

Tableau 3-15 : Résultats des tests de scratch pour des vernis chargés ou non avec de la nano-zircone, déposés en faible épaisseur sur PC

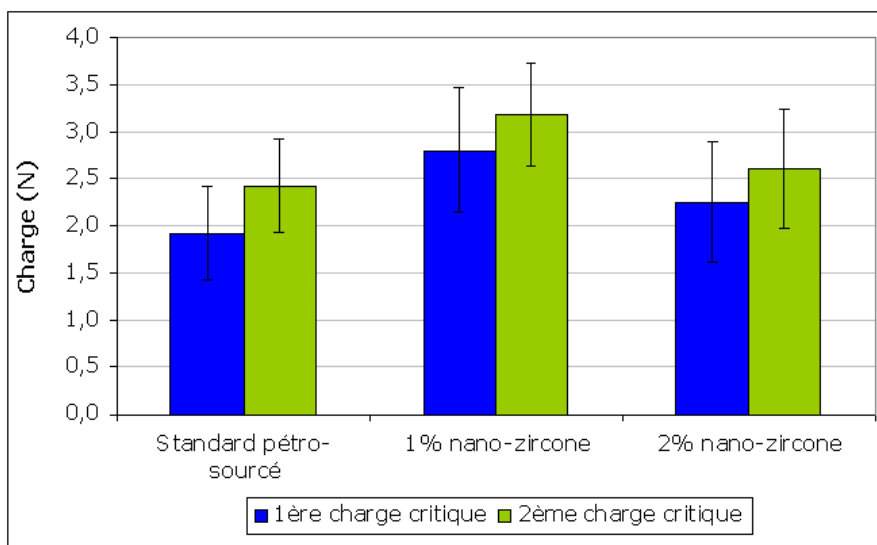


Figure 3-38 : Comparaison des charges critiques des vernis chargés ou non avec de la nano-zircone, déposés en faible épaisseur sur PC

E.II.3. Conclusion sur la nano-zircone

Nous avons utilisé l'additif LS2-Zr140-M50 afin d'introduire 1 à 2% de nano-zircone dans la matrice polymère du vernis standard pétro-sourcé. La nano-zircone ne modifie pas de façon réellement notable la résistance à la rayure du vernis, intrinsèque ou sous forme de revêtement. Seul le vernis chargé avec 2% de cette nano-charge tendrait à apporter une légère amélioration de la profondeur résiduelle et de la recouvrance élastique du matériau massif, mais les barres d'erreur tempèrent fortement cette tendance. Par ailleurs, les charges critiques tendent à être augmentées pour un taux de charge de 1%, dans le cas des vernis de faible épaisseur. Toutefois, cette amélioration n'est pas aussi remarquable que celle obtenue avec le vernis contenant 5% de nano-alumine ou avec celui dont la matrice polymère contient 6,1% de TPGDA.

F. Conclusion

Nous avons testé trois types de charges, de la nano-silice et de la nano-alumine dispersées dans du TPGDA, ainsi que de la nano-zircone dispersée dans du MPDDA. Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la présence de 5% de nano-silice dans le vernis sur sa cinétique de photo-polymérisation. Nous n'avons constaté aucune modification de cette dernière due à la présence des nano-charges. Nous supposons que la nano-silice doit tout de même avoir une influence sur divers paramètres lors de la polymérisation, mais que soit ses différents effets se compensent, soit ils sont trop faibles pour être détectables avec notre appareillage.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la morphologie des matériaux nano-chargés. Dans le cas des nanoparticules de silice et d'alumine, nous avons observé une organisation particulière des charges dans la matrice polymère, dépendante de l'épaisseur du matériau photo-réticulé. Nous avons expliqué cette organisation d'une part par le phénomène d'inhibition dû au dioxygène de l'air, et d'autre part par la faible épaisseur du matériau dans le cas de revêtements de 14 μ m, ce qui peut influencer sur de nombreux facteurs jouant un rôle dans l'organisation des nanoparticules au sein de la matrice polymère. La nano-zircone est quant à elle dispersée dans la matrice polymère sous forme d'amas de nanoparticules observables, mais aussi sous forme de composés du zirconium non observables en MET.

Du point de vue des propriétés thermomécaniques, nous distinguons le cas des nanoparticules de silice et d'alumine, de celui de la nano-zircone. Pour cette dernière, un taux d'incorporation de 2% conduit à un net élargissement de la relaxation mécanique principale. Pour les autres nanoparticules, nous ne notons aucune influence sur la relaxation mécanique ni sur le module pour de faibles taux de charge. Il est nécessaire d'incorporer au moins 15% de nano-silice pour commencer à observer l'influence de cette dernière, favorisée par l'incorporation dans la matrice polymère d'un monomère souple, le TPGDA.

Les tests de micro-scratch ont révélé que globalement, au vu des taux de charge testés, l'influence des nanoparticules sur la profondeur indentée et sur la recouvrance élastique est faible. Nous supposons que cela est dû au fait que les

verniss non chargés présentent déjà une bonne résistance à la rayure. Nous notons toutefois une amélioration dans le cas d'un haut taux de charge de silice.

L'évolution la plus notable est l'augmentation des charges critiques dans le cas des verniss dont la matrice polymère contient du TPGDA ; cette augmentation semble d'ailleurs exacerbée dans le cas du verniss contenant 5% de nano-alumine.

Nous retenons donc deux verniss présentant une réelle amélioration de la résistance à la rayure par rapport au verniss standard pétro-sourcé : le verniss non chargé contenant 6,1% de TPGDA, et celui contenant 5% de nano-alumine.

Chapitre 4 : Etude de vernis bio-sourcés

Nous pouvons considérer que la photo-polymérisation est une technique s'inscrivant dans le cadre du développement durable. En effet, elle est entre autres économe d'un point de vue énergétique et offre la possibilité de travailler avec des formulations ne contenant pas de solvant. Comme nous l'avons déjà mentionné, un des problèmes posés par l'utilisation de ces derniers dans les vernis de protection est lié à leur coût, accru par l'épuisement des ressources fossiles. Il ne faut toutefois pas oublier que les autres matières premières entrant dans la composition des vernis sont actuellement aussi issues du pétrole. Nous avons donc souhaité aller plus loin dans notre démarche de développement d'un vernis de protection « vert », en substituant une part des monomères acrylate pétro-sourcés du vernis standard par des composés bio-sourcés disponibles industriellement.

Après un petit point bibliographique sur le développement de monomères et oligomères bio-sourcés, nous étudierons des vernis contenant des composés bio-sourcés, en termes de cinétique de photo-polymérisation, de propriétés thermomécaniques et de résistance à la rayure. Puis nous nous intéresserons à l'influence sur ces deux dernières de la diminution de la densité de réticulation du réseau engendrée par l'ajout d'un composé monoacrylate bio-sourcé.

A. Les monomères et oligomères acrylate bio-sourcés dans la littérature

Face à l'épuisement des ressources fossiles et aux préoccupations environnementales croissantes, de nombreux travaux et développements portant sur des composés ou des matériaux polymères bio-sourcés sont menés. ^[BOU] Dans la littérature, nous trouvons en particulier des études concernant des composés bio-sourcés de type acrylate, notamment pour des applications en photo-polymérisation. L'objectif de cette partie du chapitre n'est pas de lister de façon exhaustive toutes ces études ; pour cela, nous renvoyons le lecteur à la très intéressante revue de Fertier *et al.* ^[FER13] Nous allons simplement présenter quelques exemples illustrant diverses voies d'obtention de monomères ou d'oligomères bio-sourcés à partir de la biomasse.

A.I. Oligomères acrylate obtenus à partir d'huiles végétales

Dans la littérature, un grand nombre d'études portant sur les composés acrylate biosourcés reposent sur l'utilisation d'huiles végétales. Il en existe une très grande diversité et elles présentent l'avantage d'être renouvelables et abondantes. Ces huiles sont composées majoritairement de triglycérides, molécules formées de trois acides gras connectés par un centre de type glycérol. Généralement, les chaînes carbonées de ces acides gras comptent 14 à 22 carbones et possèdent entre 0 et 3 doubles liaisons. Précisons que dans le cas de certaines huiles exotiques, les acides gras portent d'autres fonctionnalités telles que des groupements époxyde ou encore hydroxyle. ^[KHO01] Comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, la structure de ces huiles a permis de développer différentes voies d'obtention de composés acrylate.

A.I.1. Modification de triglycérides

Tout d'abord, il est possible de modifier les triglycérides afin d'obtenir des oligomères acrylate. Plusieurs méthodes ont été utilisées dans la littérature.

A.I.1.a. Par une époxydation

Pietschmann *et al.* ^[PIE04] ont travaillé sur différentes huiles végétales telles que l'huile de lin, de colza, de ricin, de soja, de calendula ou encore de *Lallemantia Iberica*, pour des applications UV. Ces auteurs passent par une étape d'époxydation de ces huiles, par réaction de l'acide peracétique sur les insaturations de leurs chaînes grasses, avant de leur ajouter une fonctionnalité acrylate par réaction entre les fonctions époxyde et l'acide acrylique.

Rengasamy *et al.* ^[REN13] se sont quant à eux affranchis de l'étape d'époxydation, puisqu'ils ont utilisé un dérivé commercial époxydé de l'huile de soja. Précisons en effet que cette huile est un produit majeur aux Etats-Unis, disponible et peu onéreux. De nombreux dérivés de cette huile sont utilisés dans l'industrie des revêtements, et il existe notamment des dérivés époxydés et/ou acrylés commerciaux. Les auteurs ont modifié ce dérivé époxydé avec de l'acrylate de 2-

hydroxyéthyle (cf. Figure 4-1) en présence d'acide tétrafluoroborique. Les auteurs précisent qu'il existe toutefois une compétition avec une réaction de polymérisation des oligomères époxydés, conduisant à la formation de polyéthers par réaction des groupements époxyde entre eux (cf. Figure 4-2).

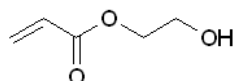


Figure 4-1 : Structure de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle

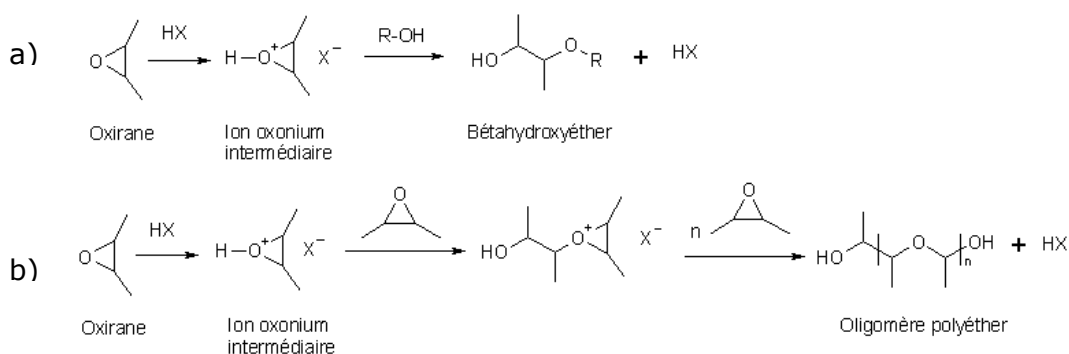


Figure 4-2 : Réaction entre un alcool et un époxyde en condition acide ; a : formation d'un β -hydroxyéther ; b : formation d'un oligomère polyéther ; adapté de ^[REN13]

Rengasamy *et al.* ^[REN13] ont utilisé l'oligomère acrylate bio-sourcé obtenu dans une formulation photo-réticulable contenant un oligomère polyester et des diluants réactifs pétro-sourcés. Si la résistance à l'impact augmente avec la proportion d'oligomère bio-sourcé, les auteurs ont en revanche observé une diminution de la dureté (crayon, König).

A.I.1.b. Par une réaction de Diels-Alder

Huang *et al.* ^[HUA13] ont « méthacrylé » de l'huile issue des graines tung (bois de Chine). Les acides gras composant cette huile sont l'acide α -éléostéarique (acide *cis*-

9,*trans*-11,*trans*-13-octadéca-9,11,13-triénoïque ; 77-82%), l'acide oléique (acide *cis*-9-octadécénoïque ; 3,5-12,7%) et l'acide linoléique (acide *cis*-9,*cis*-12-octadécadiénoïque ; 8-10%). [MOS09] Huang *et al.* [HUA13] ont considéré qu'ils travaillaient avec un triglycéride constitué de trois acides α -éléostéarique, autrement dit avec un triglycéride riche en insaturations (cf. Figure 4-3).

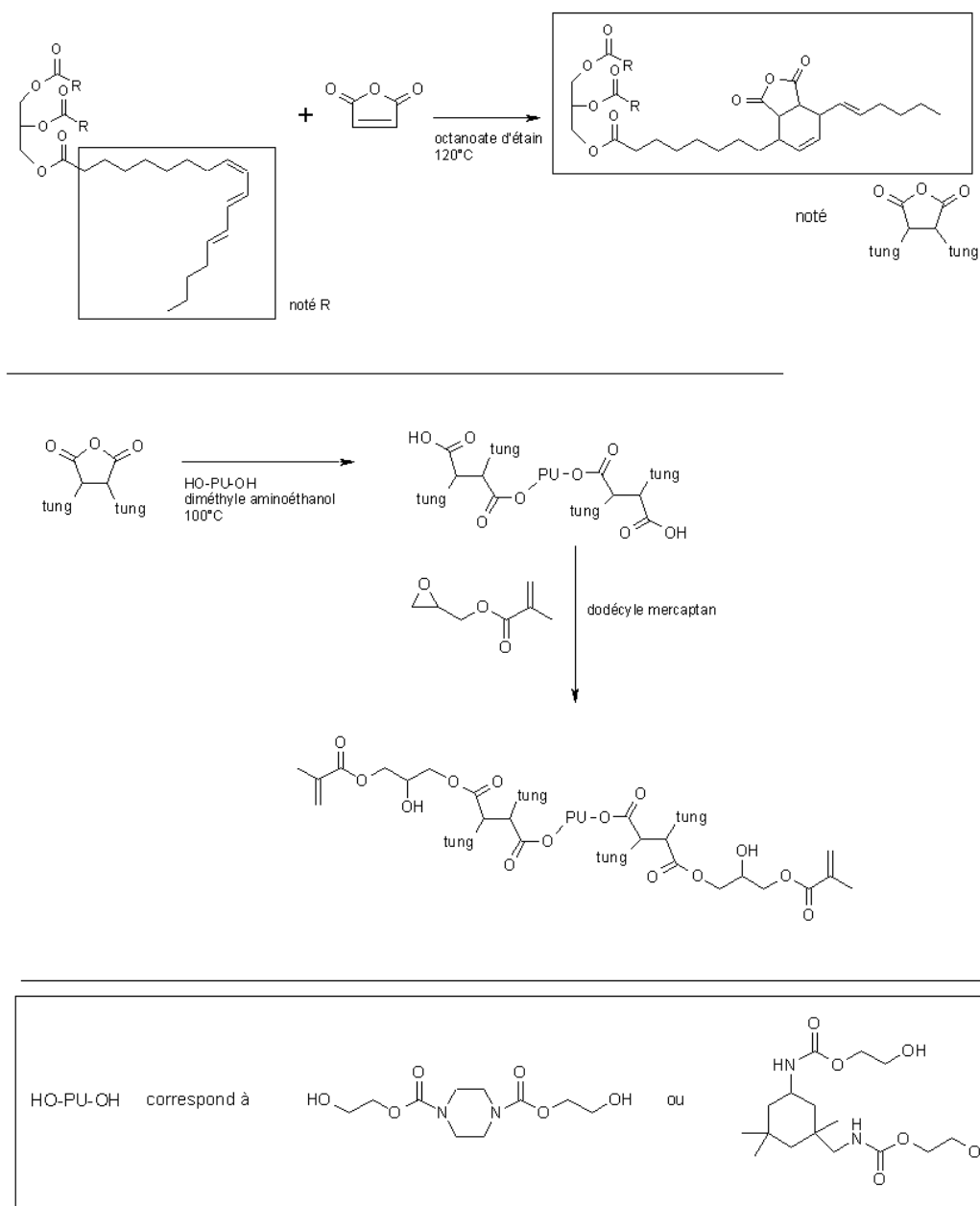


Figure 4-3 : Schéma réactionnel de la modification de l'huile de tung, selon les travaux de Huang *et al.* [HUA13]

Par réaction de Diels-Alder entre l'anhydride maléique et deux insaturations *cis* portées par les chaînes grasses, les auteurs ont greffé sur ces dernières une ou deux fonctions anhydride. Ils ont ensuite fait réagir celles-ci avec des uréthanes portant deux groupements hydroxyle. Enfin, la réaction des produits obtenus avec du méthacrylate de glycidyle leur a permis d'obtenir de l'huile de tung méthacrylée. Le schéma des réactions dans le cas du greffage d'un anhydride maléique sur une seule chaîne grasse du triglycéride est illustré Figure 4-3. Notons que les auteurs ont fait des erreurs dans la schématisation de leurs molécules, que nous avons corrigées. Hung *et al.* ^[HUA13] ont photo-polymérisé l'huile de tung méthacrylée avec du HDDA, mais n'ont pas étudié les propriétés mécaniques du matériau obtenu.

A.I.1.c. Par une réaction de condensation

L'huile de ricin est une huile végétale disponible en grande quantité et non comestible. Ses acides gras, à 90% ricinoléiques ((*R*)-12-hydroxy-*cis*-9-octadécénoïques), sont mono-insaturés et portent une fonction hydroxyle. Cette dernière offre la possibilité de modifier les triglycérides en une seule étape.

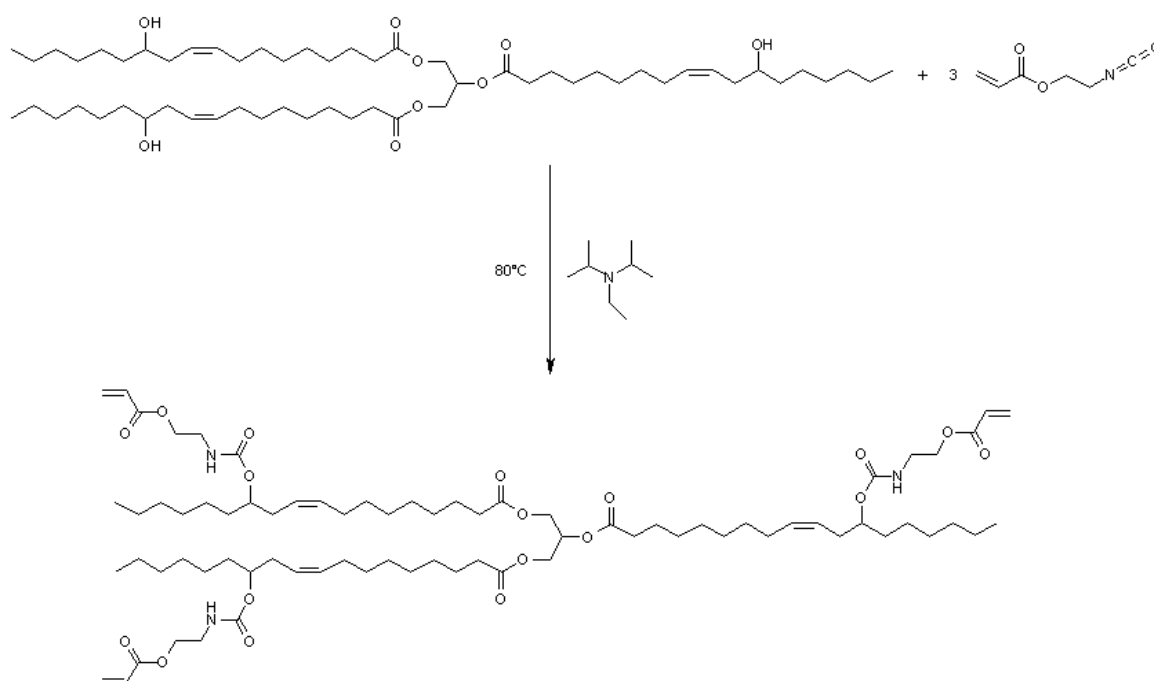


Figure 4-4 : Modification de l'huile de ricin avec de l'isocyanate de 2-acryloyloxyéthyle, selon Dillman *et al.* ^[DIL13]

Dillman *et al.* ^[DIL13] ont ainsi fait réagir ces fonctions hydroxyle avec l'isocyanate de 2-acryloyloxyéthyle, en présence d'un catalyseur de type amine tertiaire (cf. Figure 4-4). Ce dernier est connu pour ne pas interférer en photo-polymérisation. Précisons que cette modification a été réalisée sans solvant. Les auteurs ont ensuite ajouté différents diluants réactifs à l'oligomère acrylate obtenu et ont photo-polymérisé le mélange. Ils n'ont observé aucune séparation de phase et les modules élastiques mesurés en DTMA sont globalement de l'ordre du méga Pascal. Par ailleurs, des taux de conversion élevés sont atteints (généralement supérieurs à 80%).

A.I.2. Modification d'acides gras

Par transestérification ou amidification des triglycérides, il est possible de récupérer les acides gras qui le composent. Il est alors envisageable de modifier ces derniers afin d'obtenir des composés acrylate.

Rao et Palanisamy ^[PAL07, RAO08, RAO10] ont ainsi synthétisé des monomères di- et triacrylate dérivés de l'huile de ricin. Pour cela, ils ont effectué l'amidification de ses triglycérides à l'aide de (di)éthanol amine, puis ils ont acrylé les fonctions hydroxyle portées par les acides gras à l'aide de chlorure d'acryloyle. Les oligomères obtenus sont présentés Figure 4-5. Les auteurs ont photo-polymérisé des mélanges de ces oligomères, ensemble ou avec des diluants réactifs a priori pétro-sourcés. Ils ont alors réalisé une étude de l'influence de la composition des formulations sur la cinétique de photo-polymérisation ainsi que sur les propriétés thermomécaniques des matériaux obtenus, sans toutefois les comparer à des matériaux 100% pétro-sourcés. Ils ont constaté par photo-DSC que le taux de conversion final du triacrylate pur est inférieur à celui du diacrylate pur, bien que sa vitesse maximale de polymérisation soit supérieure. ^[RAO10] Par ailleurs, le maximum de la relaxation mécanique du triacrylate est décalé de 45°C vers de plus hautes températures que pour le diacrylate, et elle est plus large. ^[RAO10]

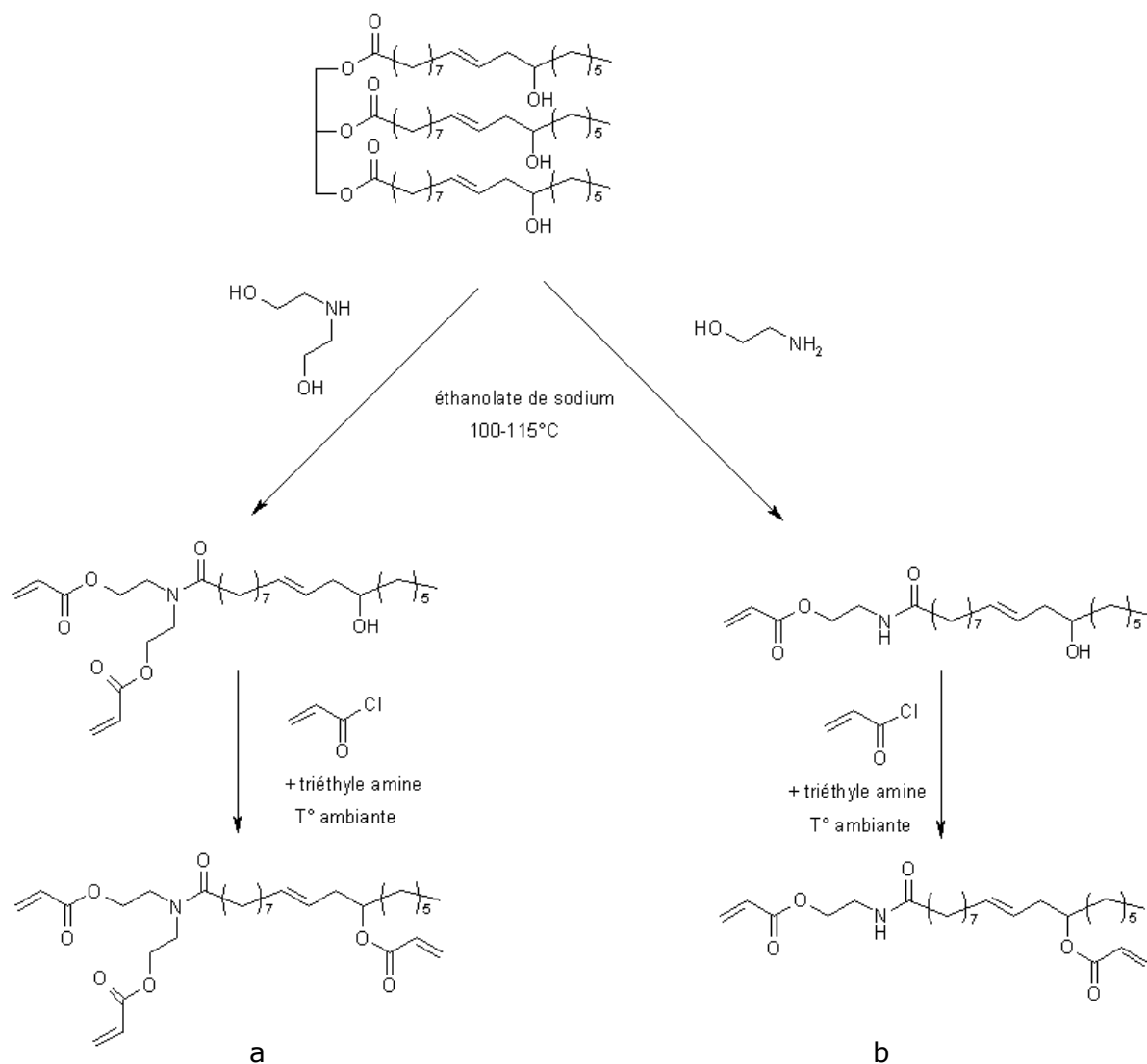


Figure 4-5 : Schéma réactionnel d'obtention de dérivés triacrylate (a) et diacrylate (b) de l'huile de ricin, suivi par Rao et Palanisamy [PAL07, RAO08]

A.I.3. Modification de monoglycérides

A mi-chemin entre la modification des acides gras et des triglycérides, Patel *et al.* [PAT08] ont modifié de l'huile de graines de tabac partiellement estérifiée afin d'obtenir des oligomères uréthane acrylate. Cette huile produite en faible quantité, exempte de substances nocives, est composée de différents acides gras, en majorité de l'acide linoléique (acide *cis-9,cis-12*-octadécadiénoïque). Les auteurs ont tout d'abord

procédé à une alcoololyse partielle des triglycérides à l'aide de différents alcools, pour obtenir des polyols selon le schéma représenté Figure 4-6.

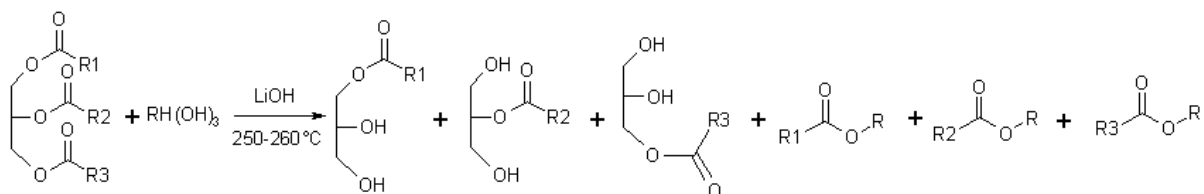


Figure 4-6 : Alcoololyse partielle d'un triglycéride, selon Patel et al. [PAT08] ; adapté de [PAT08]

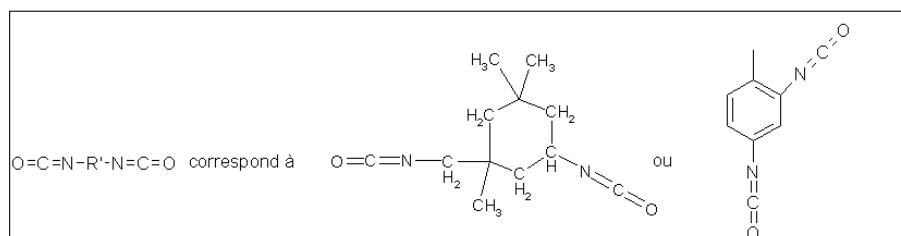
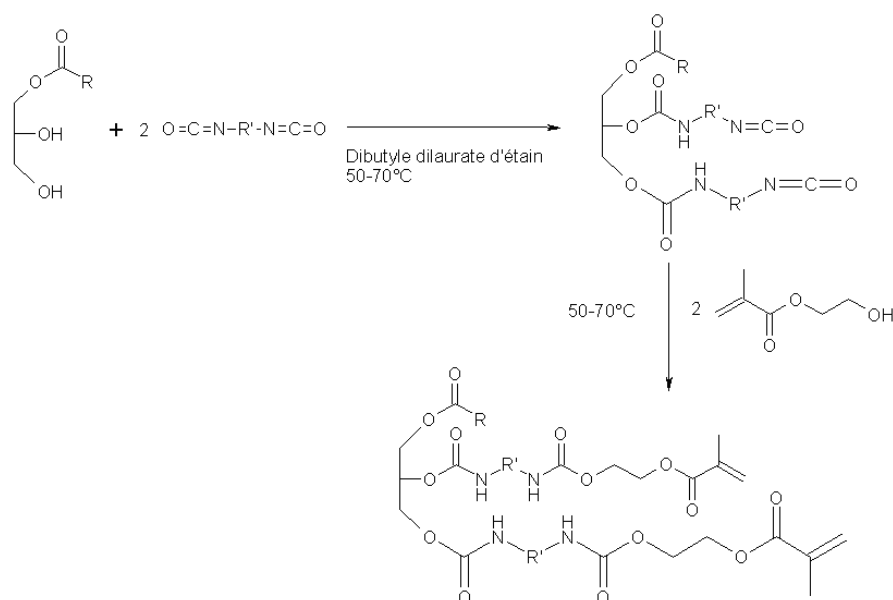


Figure 4-7 : Schéma réactionnel de la modification de monoglycérides issus de l'huile de tabac, selon Patel et al. [PAT08]

Puis ils ont fait réagir ces polyols avec un diisocyanate en excès, ce qui a conduit à la formation de prépolymères isocyanate. La réaction de ces derniers avec un monomère méthacrylate hydroxy-fonctionnel leur a alors permis d'obtenir des oligomères uréthane méthacrylate.

Ces oligomères ont été introduits dans des formulations de revêtements photo-polymérisables. Les auteurs ont testé la résistance à l'impact, aux solvants et aux produits chimiques, des matériaux obtenus, ainsi que leur adhésion et leur flexibilité ; ils ont trouvé que les performances des revêtements obtenus sont encourageantes, voire satisfaisantes.

A.II. Monomères bio-sourcés acrylate

Nous trouvons beaucoup d'exemples d'oligomères acrylate issus des huiles végétales, mais il en existe assez peu de monomères acrylate bio-sourcés. Nous allons toutefois présenter dans ce paragraphe quelques exemples représentatifs.

A.II.1. Modification du saccharose

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que pour obtenir des matériaux ayant de bonnes performances, il est souvent nécessaire d'ajouter aux oligomères bio-sourcés des diluants réactifs. Or ces derniers sont très fréquemment pétro-sourcés. Chen *et al.* ^[CHE11] ont donc cherché à utiliser des monomères bio-sourcés dans la formulation de revêtements basés sur un dérivé acrylé de l'huile de soja. Pour cela, ils ont utilisé du saccharose acrylé ainsi que de l'acrylate de tétrahydrofurfuryle (THFA).

Le saccharose (cf. Figure 4-8a), autrement dit le sucre de table classique, est abondant et peu cher. Chen *et al.* ^[CHE11] l'ont modifié en le faisant réagir, via ses fonctions hydroxyle, avec de l'acide (méth)acrylique. Le degré d'acrylation augmente avec le temps de réaction ; notons toutefois que pour un temps de réaction donné, un mélange de plusieurs degrés d'acrylation a été obtenu. Le sucrose méthacrylé présentant une faible réactivité en photo-polymérisation, les auteurs ont poursuivi leur travail uniquement avec le sucrose acrylé.

Le THFA (cf. Figure 4-8b) est par ailleurs potentiellement bio-sourcé, car il est dérivé de l'alcool furfurylique, un composé chimique pouvant être issu d'une grande variété de sous-produits de l'agriculture tels que les épis de maïs, l'avoine, le son de blé, la bagasse de canne à sucre, la sciure. ^[CHE11] Les auteurs ne détaillent cependant pas les étapes conduisant à l'obtention du THFA bio-sourcé.

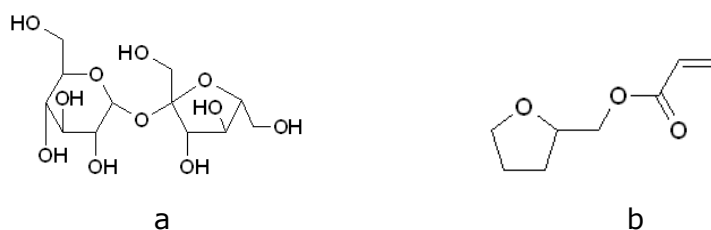


Figure 4-8 : Structure du saccharose (a) et du THFA (b)

Chen *et al.* ^[CHE11] ont réalisé des mélanges photo-polymérisables de saccharose acrylé, de dérivé d'huile de soja époxydée acrylée et de THFA, pour des applications de type revêtement. Toutefois, la comparaison des différents matériaux n'est pas réellement rigoureuse, puisque les auteurs ont ajouté des additifs dans les formulations avec le sucrose acrylé, alors qu'il n'y en a pas dans la formulation de référence.

A.II.2. Modification de la vanilline

Nous allons nous écarter légèrement des applications UV pour nous intéresser à un monomère acrylate bio-sourcé étudié dans le cadre d'une application de type résine d'imprégnation pour composites, en vue de substituer les composés vinyl ester : la vanilline méthacrylée. Cette digression ne nous semble pas aberrante puisqu'il pourrait être intéressant de tester ce monomère dans une formulation photo-réticulable.

La vanilline peut être dérivée de la lignine, qui est le polymère aromatique naturel le plus abondant. Stanzione *et al.* ^[STA12] ont choisi de réaliser simultanément la méthacrylation de la vanilline et du méthacrylate de glycidyle. De cette façon, ils ont

généralisé dans un même milieu respectivement un monomère et un agent de réticulation. Cette synthèse en deux étapes dans le même réacteur est réalisée en l'absence de solvant, à partir de réactifs pouvant être, selon les auteurs, bio-sourcés ; elle ne génère aucun sous-produit. Ajoutons que cette synthèse permet d'éviter l'obtention de vanilline méthacrylée isolée, qui est solide à température ambiante.

Dans une première étape, les auteurs ont fait réagir la vanilline avec l'anhydride méthacrylique (cf. Figure 4-9) ; de la vanilline méthacrylée ainsi que de l'acide méthacrylique sont ainsi produits. Stanzione *et al.* [STA12] ont alors, dans une deuxième étape, ajouté dans le milieu réactionnel du méthacrylate de glycidyle, afin de faire réagir ce dernier avec l'acide méthacrylique obtenu à l'étape précédente. En fin de réaction, la polymérisation peut être réalisée en ajoutant simplement un amorceur (thermique dans le cadre des travaux réalisés). Par caractérisation thermo-gravimétrique et thermomécanique, les auteurs ont constaté que les matériaux obtenus ont des propriétés comparables à celles des résines commerciales vinyl ester tout en offrant l'avantage de ne comporter aucun composé organique volatil, et en particulier pas de styrène.

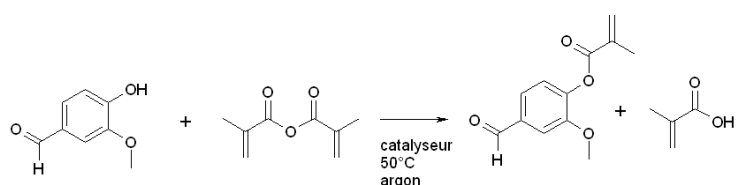


Figure 4-9 : Etape 1 : méthacrylation de la vanilline ; adapté de [STA12]

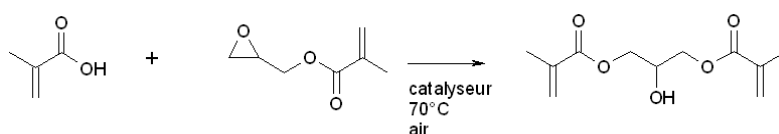


Figure 4-10 : Etape 2 : réaction entre le méthacrylate de glycidyle et l'acide méthacrylique produit lors de l'étape 1 ; adapté de [STA12]

A.III. L'acide acrylique bio-sourcé

L'acide acrylique (cf. Figure 4-11a) est très utilisé pour conférer la fonctionnalité acrylate à des prépolymères, par réaction avec sa fonction carboxylique. Si cet acide est actuellement issu des ressources pétrolières, il peut aussi être obtenu à partir de la biomasse. La littérature signale que l'acide acrylique peut être obtenu :

- par déshydratation catalytique de l'acide lactique (cf. Figure 4-11b), qui est issu de la fermentation de glucides par des microorganismes ^[XU06] ; mais le rendement est peu élevé.
- à partir de glycérol (cf. Figure 4-11c), ce qui a notamment fait l'objet d'un dépôt de brevet de la part d'Arkema ^[FAU11] : la déshydratation de ce composé conduit à de l'acroléine (cf. Figure 4-11d), qui est ensuite oxydée pour obtenir de l'acide acrylique.
- par voie enzymatique : du glucose, ou une autre source de glucide, est converti en acide 3-hydroxypropionique (cf. Figure 4-11e) par fermentation au sein de micro-organismes. ^[NOV, GOK02] BASF, Cargill ^[GOK02] et Novozymes travaillent ensemble à la mise au point d'un procédé de production d'acide acrylique à partir de cet acide, ce qui est en particulier possible par déshydratation.

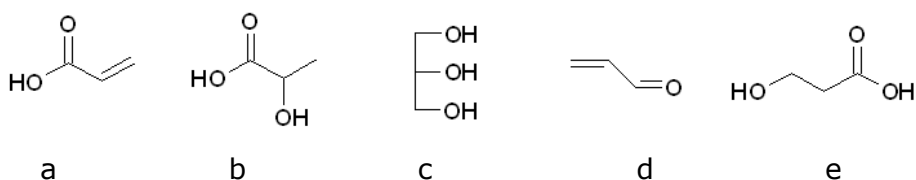


Figure 4-11 : Structure de l'acide acrylique (a), de l'acide lactique (b), du glycérol (c), de l'acroléine (d) et de l'acide 3-hydroxypropionique (e)

A.IV. Conclusion

Nos recherches bibliographiques montrent que de nombreux efforts sont réalisés dans le but d'étudier et de développer des monomères ou oligomères photo-

polymérisables issus de ressources renouvelables, en particulier des huiles végétales. Toutefois, les procédés chimiques de modification employés peuvent faire intervenir des solvants issus du pétrole ainsi que des catalyseurs, ce qui a un impact sur l'aspect bio-sourcé des produits finaux. Par ailleurs, nous trouvons peu d'informations quant à la nature des agents de modification employés : sont-ils ou peuvent-ils être bio-sourcés ? Toujours dans une démarche de développement durable, leur origine ne doit pas non plus être négligée. C'est pourquoi la production d'acide acrylique bio-sourcé, à laquelle les industriels travaillent, est une étape clé vers la production de monomères et d'oligomères encore plus bio-sourcés.

B. Etude de la substitution de monomères pétro-sourcés par des bio-sourcés

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à trois vernis contenant des monomères bio-sourcés. Nous allons les évaluer par rapport au vernis standard pétro-sourcé, en termes de cinétique de photo-polymérisation, de propriétés mécaniques et de résistance à la rayure. Nous avons aussi analysé certains de ces vernis en DRX.

B.I. Composition des vernis bio-sourcés étudiés

Nous avons choisi de substituer une partie des monomères pétro-sourcés par des monomères bio-sourcés industriellement disponibles. Les équivalences sont présentées dans le Tableau 4-1. Précisons qu'aucun substituant envisageable pour le TCDDA n'existe dans la gamme de produits à notre disposition, c'est pourquoi nous avons décidé de continuer à travailler avec ce monomère.

Précisons que le PETA, substituant potentiel de l'oligomère U6A, est plutôt par sa taille un monomère qu'un oligomère, mais il reste aussi très fonctionnel. Remarquons par ailleurs que le PETA, autrement dit le pentaérythritol tétraacrylate, entre d'ailleurs dans la composition de l'U6A.

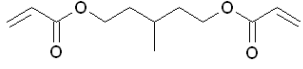
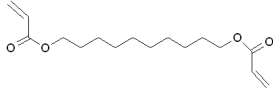
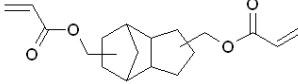
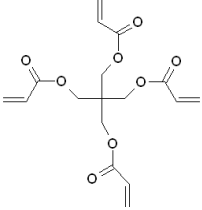
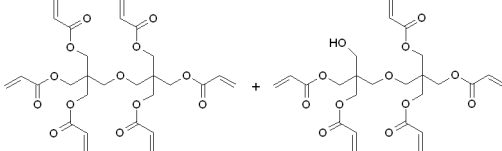
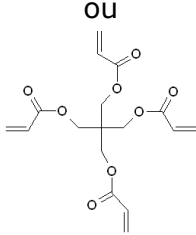
Nature	Composé pétro-sourcé	Composé bio-sourcé
Monomère	 SR341 (diacrylate de 3-méthyl-1,5-pentanediol) noté <u>MPDDA</u>	 Diacrylate de 1,10-décanediol noté <u>DDA</u> 60% CBS
Monomère	 SR833S (diacrylate de tricyclodécane diméthanol) noté <u>TCDDA</u>	
Oligomère	<p>CN9010EU (oligomère polyuréthane acrylate aliphatique hexafonctionnel</p> <p>+</p>  <p>tétraacrylate de pentaérythritol) noté <u>U6A</u></p>	 <p>Brut réactionnel de pentaacrylate de dipentaérythritol et d'hexaacrylate de dipentaérythritol noté <u>DiPEPHA</u> 15% CBS</p> <p>ou</p>  <p>Tétraacrylate de pentaérythritol noté <u>PETA</u> 10% CBS</p>

Tableau 4-1 : Composés entrant dans la formulation des vernis standard pétro- et bio-sourcés

Le pourcentage de carbone bio-sourcé (CBS) est défini par l'Equation 4-1. Les valeurs précisées sont données par le fournisseur. Ce pourcentage peut être déterminé par datation par le radiocarbone. En effet, contrairement aux matériaux issus des ressources fossiles, ceux issus de la biomasse contiennent du carbone 14 ; par dosage de ce dernier, il est possible de déterminer le pourcentage de carbone bio-sourcé. ^[BET]

$$\%CBS = \frac{C_{bio-sourcé}}{C_{bio-sourcé} + C_{pétro-sourcé}} \times 100 \quad \text{Équation 4-1}$$

Nous avons constaté par ^1H RMN et par CES que le DDA, le DiPEPHA et le PETA, qui sont des produits commerciaux fournis par Sartomer (Arkema), ne sont pas entièrement purs, comme nous avons déjà pu le constater pour les composés pétro-sourcés (cf. Chapitre 2, § A.I.1.a.). Nous avons analysé en spectrométrie de masse MALDI-TOF le PETA, et nous avons pu remarquer que sa composition renferme de nombreuses espèces (cf. Figure 4-12). Nous trouvons par exemple le produit résultant de l'addition de Michael entre deux triacrylates de pentaérythritol (cf. Figure 4-13) ; pour l'attribution de cette structure, nous nous appuyons sur les travaux de Matsunaga *et al.* ^[MAT01].

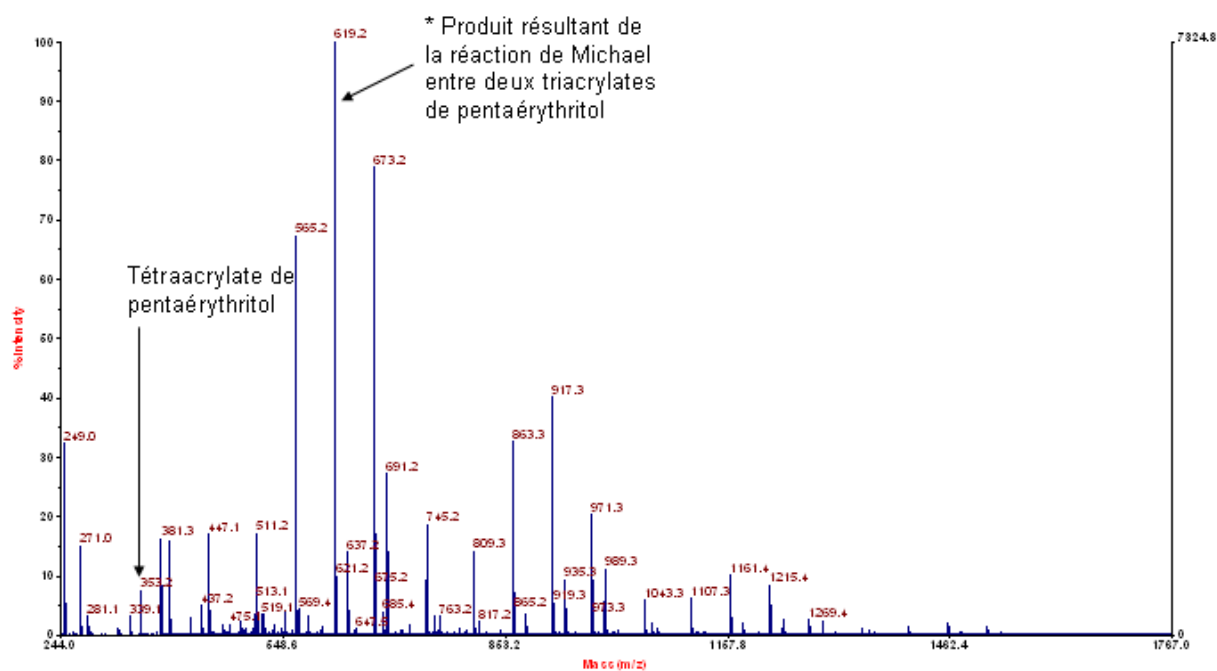


Figure 4-12 Spectre obtenu en spectrométrie de masse MALDI-TOF pour le PETA, en présence de NaI ; conditions expérimentales données à l'Annexe A.III.

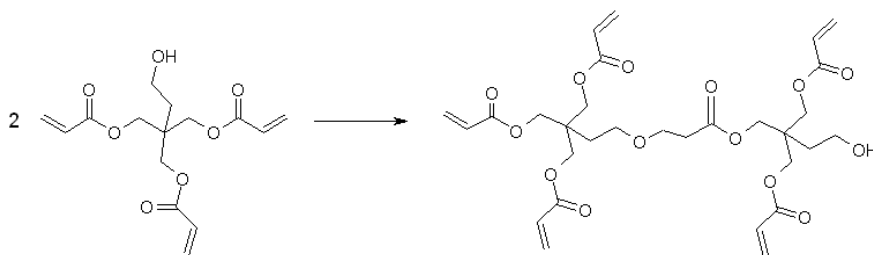


Figure 4-13 : Réaction de Michael entre deux molécules de triacrylate de pentaérythritol

Nous avons étudié trois vernis bio-sourcés dans cette partie du chapitre. La composition de leur « premix » est précisée dans le Tableau 4-2. Dans les deux premiers vernis, nommés respectivement DiPEPHA et PETA suivant l'oligomère entrant dans leur composition, les pourcentages des oligomères et des monomères sont identiques à ceux du vernis standard pétro-sourcé. Le troisième, nommé vernis bio-sourcé DDA, contient 10% de plus de monomère DDA dans son « premix » par rapport au vernis DiPEPHA ; le pourcentage des autres constituants a été diminué en conservant le ratio TCDDA/DiPEPHA égal à 1,57, comme dans le vernis DiPEPHA. Nous avons choisi d'étudier le vernis DDA afin de constater dans quelle mesure son enrichissement en monomère possédant une longue chaîne alkyle (DDA) modifie les propriétés du matériau.

Vernis bio-sourcé DiPEPHA		Vernis bio-sourcé PETA		Vernis bio-sourcé DDA	
	% massique		% massique		% massique
DiPEPHA	24,2	PETA	24,2	DiPEPHA	20,3
DDA	37,9	DDA	37,9	DDA	47,9
TCDDA	37,9	TCDDA	37,9	TCDDA	31,8

Tableau 4-2 : Récapitulatif des compositions des « premix » des vernis bio-sourcés étudiés

De la même manière que pour les vernis étudiés au Chapitre 3, nous n'avons pas modifié le pourcentage des photo-amorceurs dans les vernis bio-sourcés : chaque vernis contient 3,8% de ceux-ci, et plus précisément 1,5% d'Irgacure 184 et 2,3% de Lucirin TPO-L, soit un ratio Irgacure 184/Lucirin TPO-L égal à 2/3. Nous avons vérifié qu'après 3 passages sous la lampe UV, les taux de conversion moyens obtenus sont de 95%. La composition globale des vernis est récapitulée à l'Annexe C.III.

B.II. Etude de la cinétique de photo-polymérisation

L'étude de la cinétique de photo-polymérisation par photo-DSC nécessitant beaucoup de temps, nous avons choisi de n'étudier que le vernis bio-sourcé DIPEPHA. Avant de comparer sa cinétique à celle du vernis standard pétro-sourcé, nous nous sommes intéressés à celle des monomères et oligomères entrant dans leur composition.

B.II.1. Etude des monomères et oligomères

Pour plus de clarté, nous allons séparer l'étude des monomères de celle des oligomères.

B.II.1.a. Présentation des systèmes étudiés

Afin d'étudier la cinétique de photo-polymérisation des monomères et oligomères indépendamment les uns des autres, nous avons préparé pour chacun d'entre eux une formulation constituée uniquement du composé acrylate considéré et du photo-amorceur. Dans le même souci de rigueur qu'au Chapitre 3 (§ B.I.2.), nous avons étudié des formulations photo-polymérisables pour lesquelles le ratio molaire entre le photo-amorceur Irgacure 184 et les doubles liaisons acrylate est de 0,28% ; leur composition est récapitulée à l'Annexe E.III.1. Par dosage ^1H RMN, nous avons bien entendu au préalable déterminé les densités de doubles liaisons acrylate des composés (cf. Tableau 4-3). Les intervalles de confiance à 95% ont été calculés selon la méthode décrite à l'Annexe B.

Composé	Densité de doubles liaisons acrylate (mol.g ⁻¹)	Densité théorique de doubles liaisons acrylate (mol.g ⁻¹)
MPDDA	0,0082 +/- 0,0001	0,0089
TCDDA	0,0062 +/- 0,0002	0,0066
U6A	0,0083 +/- 0,0005	-
DDA	0,0072 +/- 0,0003	0,0071
DiPEPHA	0,0087 +/- 0,0001	-

Tableau 4-3 : Densité de doubles liaisons acrylate des monomères et oligomères pétro- et bio-sourcés

Au vu des précautions prises (même taux molaire de photo-amorceur et mêmes conditions opératoires), les différences de cinétique observées ne sont a priori liées qu'à la nature des monomères et oligomères.

B.II.1.b. Cas des monomères

Les valeurs caractéristiques des essais de photo-DSC réalisés pour les monomères sont regroupées dans le Tableau 4-4. La température maximale atteinte est en moyenne de 25,9°C ; nous considérons que l'exothermie est similaire pour tous les essais réalisés.

Monomère / n° essai	m (mg)	Position de la vitesse maximum		V _{max} (s ⁻¹)	x _{max} (%)
		en temps (s)	en conversion (%)		
MPDDA / 1	2,4	20	26,9	1,9	86,3
MPDDA / 2	2,8	22	28,1	1,9	88,5
MPDDA / 3	2,5	22	26,7	1,8	87,3
TCDDA / 1	2,8	11	15,4	2,9	60,8
TCDDA / 2	2,5	10	13,1	2,8	62,0
TCDDA / 3	2,7	9	13,5	3	62,0
DDA / 1	2,9	15	28,3	2,9	90,7
DDA / 2	2,6	16	28,4	2,8	87,9
DDA / 3	2,5	14	27,3	2,8	85,2

Tableau 4-4 : Valeurs caractéristiques de la cinétique de photo-polymérisation de monomères pétro- et bio-sourcés

Le phénomène d'auto-accélération est nettement marqué pour tous les échantillons étudiés (cf. Figure 4-14 et Figure 4-15). Précisons par ailleurs que la gélification est atteinte beaucoup trop rapidement au début de la polymérisation pour être observable.

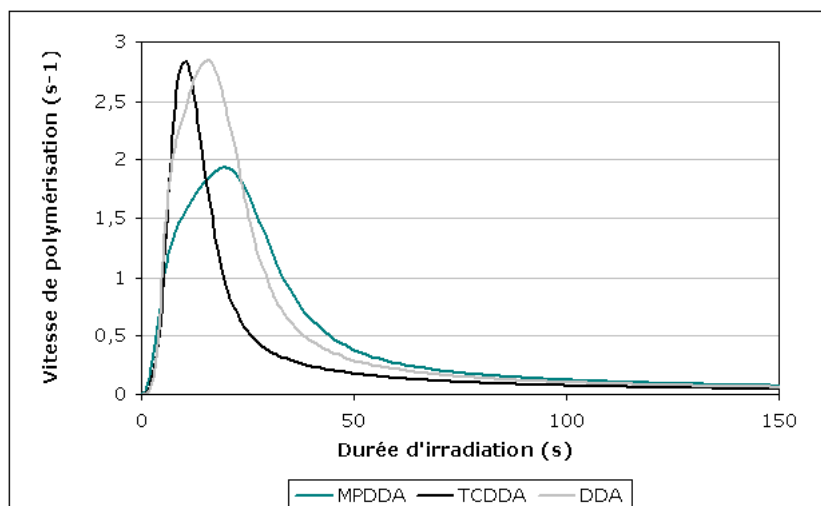


Figure 4-14 : Suivi cinétique de la polymérisation des monomères par photo-DSC

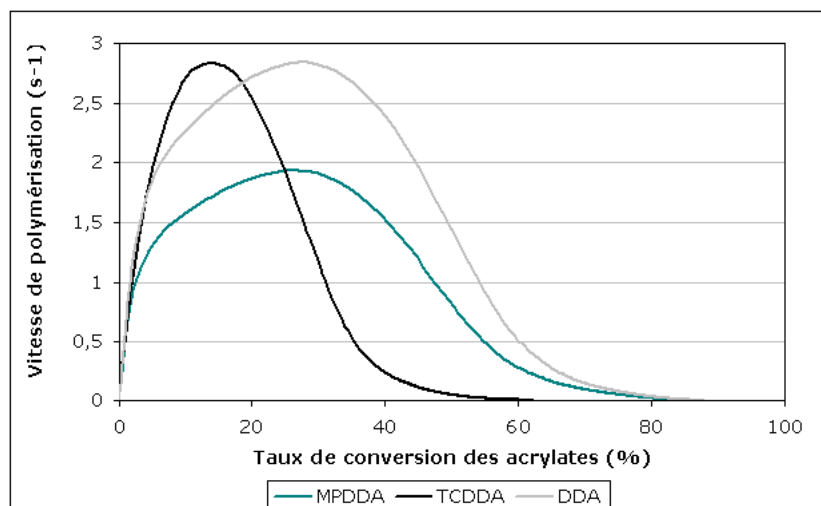


Figure 4-15 : Evolution de la vitesse de polymérisation des monomères en fonction de la conversion des doubles liaisons acrylate

Nous remarquons que le TCDDA se démarque des deux autres monomères, car dans son cas la vitesse maximale est atteinte pour des temps et taux de conversion plus faibles. Le taux de conversion final est lui aussi inférieur à ceux du MPDDA et du DDA. Cela peut s'expliquer par la structure multi-cyclique du TCDDA : le réseau formé est relativement rigide dès de faibles taux de conversion. Ainsi, la vitrification est rapidement atteinte, ce qui explique l'avancement limité de la polymérisation, ainsi que le fait que la phase d'auto-accélération soit plus courte que dans le cas des autres monomères. Ceux-ci ont en effet une structure moins rigide et la vitrification est atteinte pour des taux de conversion plus élevés. Ceci est corroboré par les températures de relaxation mécanique des films totalement réticulés (T_{α}^{∞} , à laquelle peut être associée T_g^{∞} ; cf. B.IV.). En effet, celle du TCDDA est très supérieure à celle des deux autres diacrylates, d'au moins 100°C.

Par ailleurs, la viscosité plus élevée du TCDDA par rapport au MPDDA et au DDA (cf. Tableau 4-5) favorise aussi l'arrivée précoce de l'auto-décélération pour ce dernier.

	Viscosité (mPa.s)
TCDDA	130
MPDDA	6
DDA	10

Tableau 4-5 : Viscosité des monomères à 25°C (données Arkema)

Le DDA et le MPDDA ne se différencient que par la vitesse maximale et le temps d'irradiation auquel celle-ci est atteinte ; la cinétique du premier est plus rapide. Notons par ailleurs que la vitesse maximale pour le TCDDA est similaire à celle du DDA. Rappelons que la cinétique de photo-polymérisation des monomères est dépendante de leur fonctionnalité et de leur structure, ainsi que de leur viscosité. Nous comprenons donc que la cinétique de polymérisation d'une espèce résulte d'une combinaison complexe de facteurs. Etant donné que les monomères que nous étudions diffèrent fortement par leur squelette, mais aussi par leur viscosité (cf. Tableau 4-5), nous ne sommes pas en mesure d'apporter une explication rigoureuse quant aux différences de valeurs de vitesse de polymérisation observées.

B.II.1.c. Cas des oligomères

Le Tableau 4-6 regroupe les valeurs caractéristiques des essais de photo-DSC réalisés pour les oligomères.

Oligomère / n° essai	m (mg)	Position de la vitesse maximum		V _{max} (s ⁻¹)	x _{max} (%)
		en temps (s)	en conversion (%)		
U6A / 1	2,7	135	8,8	0,1	27,9
U6A / 2	2,9	145	8,8	0,1	28,3
U6A / 3	2,9	145	9	0,1	27,5
U6A / 4	2,9	141	8,5	0,1	26,8
DiPEPHA / 1	2,8	55	6,3	0,1	35,1
DiPEPHA / 2	2,7	45	5,4	0,2	36,8
DiPEPHA / 3	2,8	44	5,3	0,1	34,5

*Tableau 4-6 : Valeurs caractéristiques de la cinétique de photo-polymérisation
d'oligomères pétro- et bio-sourcés*

La température maximale atteinte est comprise entre 25 et 25,1°C. Nous notons donc pour les deux oligomères une faible exothermie de la réaction, inférieure à celle des difonctionnels, ce qui est en accord avec leur cinétique relativement lente.

La polymérisation des oligomères est beaucoup moins rapide que celle des monomères ; non seulement la vitesse maximale est atteinte à des taux de conversion plus faibles et à des temps beaucoup plus élevés, mais sa valeur ainsi que celle du taux de conversion final atteint sont aussi beaucoup moins élevées. Cela est dû à la fois à la haute fonctionnalité de ces oligomères ainsi qu'à leur viscosité élevée, de l'ordre du Pa.s alors qu'elle est de l'ordre du mPa.s pour les monomères (cf. Figure 4-16 et Tableau 4-5), à l'origine d'une plus faible mobilité des entités réactives. Nous n'avons pas pu déterminer par DTMA la T_{α}^{∞} de ces oligomères. Toutefois, nous supposons que cette dernière est très élevée au vu de la structure multi-fonctionnelle des oligomères.

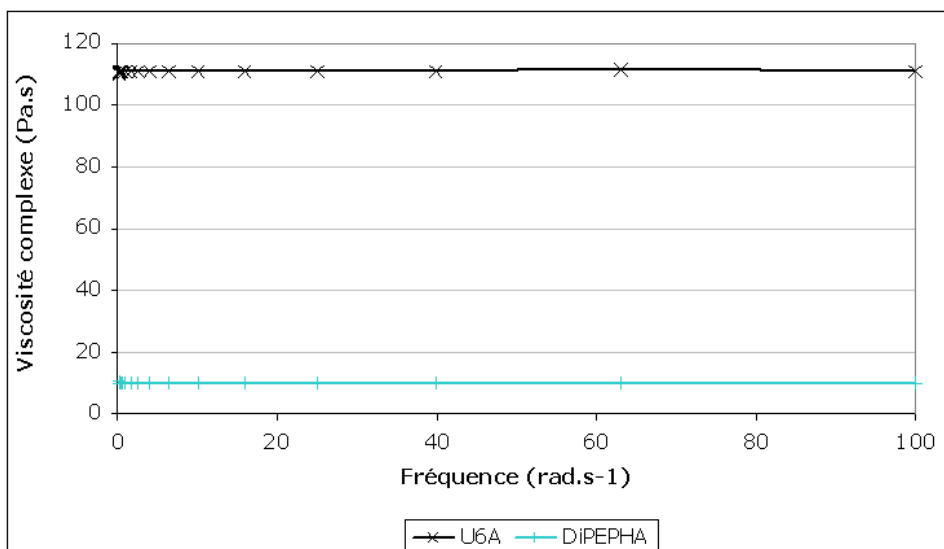


Figure 4-16 : Evolution de la viscosité complexe des oligomères à 25°C, pour une déformation de 5% ; même appareillage qu’au Chapitre 3, § A.III.

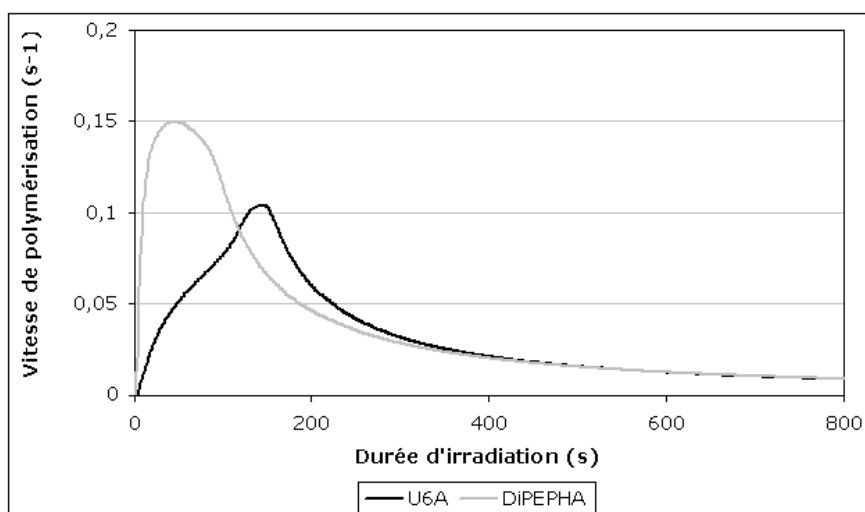


Figure 4-17 : Suivi cinétique de la polymérisation des oligomères par photo-DSC

La vitesse maximale est similaire pour les deux oligomères étudiés (l'écart observé Figure 4-17 et Figure 4-18 n'est pas significatif), mais elle est atteinte plus rapidement et à plus faible taux de conversion pour le DiPEPHA. Notons par ailleurs que le taux de conversion final est plus élevé pour cet oligomère que pour l'U6A. Le

gain de conversion lors de l'auto-décélération est donc plus important pour le DiPEPHA, ce qui traduit une mobilité des espèces dans ce système différente par rapport au cas de l'U6A.

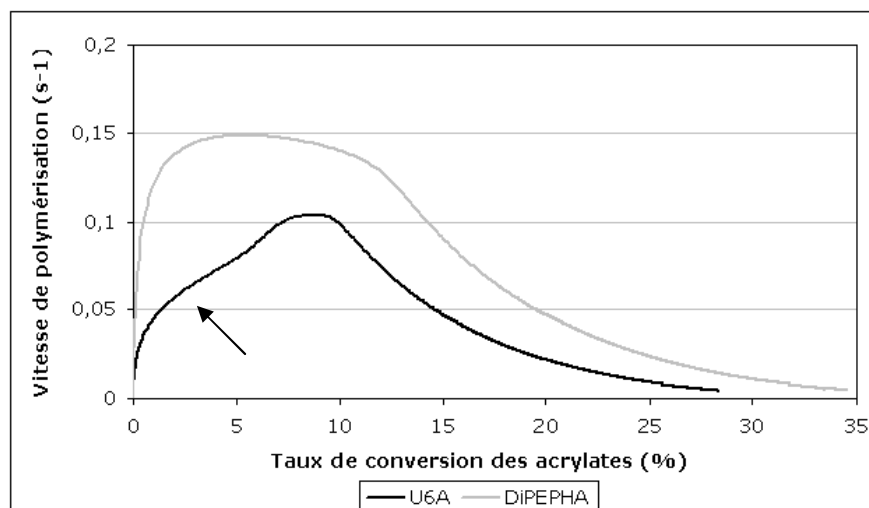


Figure 4-18 : Evolution de la vitesse de polymérisation des oligomères avec la conversion des liaisons acrylate

De la même manière que pour les monomères, il ne nous semble malheureusement pas possible d'expliquer l'origine exacte de ces différences de cinétique. En effet, ces oligomères diffèrent d'une part par leur viscosité, d'autre part par leurs squelettes, tant par leur structure que par leur composition chimique. Notons en particulier que l'U6A, contrairement au DiPEPHA, possède des liaisons uréthane ; ces dernières peuvent créer des liaisons hydrogène contribuant à l'augmentation de la viscosité, donc à la diminution de la mobilité des espèces et à l'arrêt prématuré de la réaction. De plus, comme le rapportent Andrzejewska *et al.* ^[AND98] ou encore Bowman *et al.* ^[BOW08], la présence d'un hétéroatome ou d'un groupement particulier peut aussi avoir une grande influence sur la cinétique de polymérisation. Notamment, les atomes d'hydrogène portés par un carbone lié à un hétéroatome peuvent subir des réactions d'abstraction, il peut donc y avoir des réactions de transfert.

Nous remarquons l'allure particulière de la courbe de la vitesse de polymérisation

pour l'U6A : nous observons un épaulement (indiqué par une flèche Figure 4-18), donnant l'impression que la polymérisation trouve un nouvel élan. Nous voyons plusieurs explications possibles à cela :

- Tout d'abord, cela pourrait être dû au fait que l'U6A est un mélange constitué de grosses molécules (oligomère polyuréthane acrylate hexafonctionnel) et de petites molécules (tétraacrylate de pentaérythritol). Ces deux sortes de composés ont des mobilités différentes, ce qui pourrait être à l'origine de la « reprise » de polymérisation observée.
- Ensuite, le mélange au Rayneri a pu incorporer de l'air dans la formulation et l'U6A étant très visqueux, l'oxygène est resté emprisonné. Ce dernier peut ralentir la polymérisation, mais aussi conduire à une polymérisation en deux étapes, ainsi que l'ont constaté Pynaert *et al.* ^[PYN13] au cours de leurs travaux. Ils ont expliqué cela de la manière suivante : au début de la polymérisation, le photo-amorceur absorbe les UV et se décompose, ses radicaux sont alors préférentiellement consommés par le dioxygène, ce qui conduit à la formation d'hydroperoxydes. Lorsque toutes les molécules de photo-amorceur se sont décomposées, si la dose UV est suffisamment élevée, une deuxième vague de polymérisation survient ; les hydroperoxydes se décomposent sous l'action du rayonnement UV pour former de nouveaux radicaux capables d'amorcer la réaction de polymérisation. Les auteurs proposent le schéma présenté Figure 4-19 pour expliquer le mécanisme.

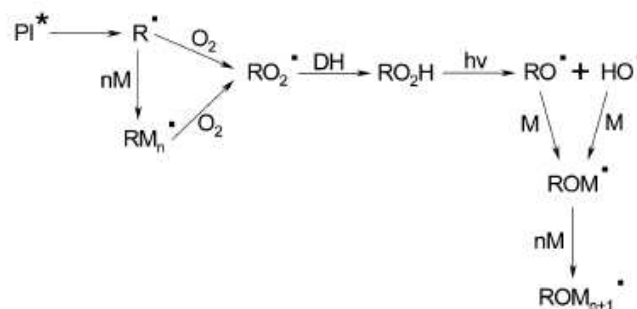


Figure 4-19 : Mécanisme proposé par Pynaert et al. ^[PYN13] pour expliquer la reprise de polymérisation après inhibition par le dioxygène, lorsque la dose UV est suffisante ; PI* : photo-amorceur excité ; M : monomère, R• : radical ; DH : agent de transfert

- Enfin, nous trouvons dans la littérature d'autres exemples de courbes ayant la même allure. Par exemple à la Figure 4-20, issue des travaux de Vogler *et al.* [VOG07], nous remarquons qu'en fonction du monomère contenu dans la formulation, la vitesse de polymérisation est plus ou moins rapide. Dans le cas d'une polymérisation plutôt lente (monomère B), la courbe de flux de chaleur (ayant la même allure que celle de la vitesse de polymérisation) présente un épaulement ; en revanche celui-ci n'est pas observable si la polymérisation est plus rapide (monomère C). Kim *et al.* [KIM10] suggèrent que cet épaulement est dû à la vitesse d'amorçage, qui est rapide en début de polymérisation par rapport à la vitesse de cette dernière. L'allure de la courbe de vitesse pour l'U6A pourrait donc être liée à la faible valeur de la vitesse de polymérisation, qui ne masquerait pas la contribution de l'amorçage.

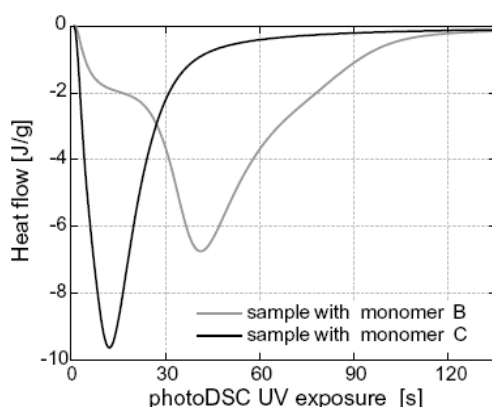


Figure 4-20 : Thermogrammes obtenus lors de la photo-DSC de formulations acrylate ne différant que par un monomère [VOG07]

D'autres auteurs suggèrent que la présence de l'épaulement est liée à des réactions de cyclisation intramoléculaire. [BAY13, COO93, DIC03]

B.II.2. Etude des vernis

Après avoir étudié la cinétique de photo-polymérisation de leurs constituants, intéressons-nous à celle des vernis pétro- et bio-sourcés.

B.II.2.a. Composition des vernis étudiés

Comme pour toutes nos expériences de photo-DSC, nous avons ajusté le taux d'Irgacure 184 de façon à ce que le ratio molaire entre ce photo-amorceur et les doubles liaisons acrylate soit de 0,28%. Les compositions des vernis sont précisées à l'Annexe E.III.2.

B.II.2.b. Etude cinétique

Les informations caractéristiques tirées des expériences de photo-DSC pour les deux vernis étudiés sont présentées dans le Tableau 4-7.

Vernis / n° essai	m (mg)	Position de la vitesse maximum		V_{max} (s ⁻¹)	X_{max} (%)
		en temps (s)	en conversion (%)		
Standard pétro-sourcé / 1	2,6	8	9,3	2,3	57,8
Standard pétro-sourcé / 2	2,7	9	8,7	2,3	57,2
Standard pétro-sourcé / 3	2,7	8	10,1	2,4	58,6
Bio-sourcé DiPEPHA / 1	2,5	7	8,8	2,1	68,6
Bio-sourcé DiPEPHA / 2	2,7	9	10,1	2,3	68,2
Bio-sourcé DiPEPHA / 3	2,7	8	9,5	2	68,5

Tableau 4-7 : Valeurs caractéristiques de la cinétique de photo-polymérisation de vernis pétro- et bio-sourcés

Au vu de la précision des mesures, les deux vernis étudiés ont une cinétique de photo-polymérisation similaire (cf. Figure 4-21). La seule différence notable réside dans le taux de conversion final atteint, qui est plus élevé dans le cas du vernis bio-sourcé.

Le MPDDA et le DDA sont tous deux des monomères dont la chaîne carbonée ne contient aucun hétéroatome ; les interactions intermoléculaires avec les autres constituants des vernis sont donc a priori de même nature pour ces deux monomères. Par ailleurs grâce à notre précédente étude, nous savons que le taux de conversion atteint en fin d'analyse est similaire pour ces deux diacrylates. Nous supposons donc que la différence observée pour les vernis pétro- et bio-sourcés est liée à leur oligomère. Les résultats sont d'ailleurs en accord avec ce que nous avons précédemment observé, à savoir que le taux de conversion atteint pour le DiPEPHA est plus élevé que pour l'U6A.

De la même manière que pour l'étude des monomères et oligomères, nous ne pouvons pas raisonner sur les vitesses de polymérisation, car trop de facteurs rentrent en jeu. Toutefois d'un point de vue applicatif, le vernis bio-sourcé présente une cinétique de photo-polymérisation aussi satisfaisante que celle du vernis standard pétro-sourcé.

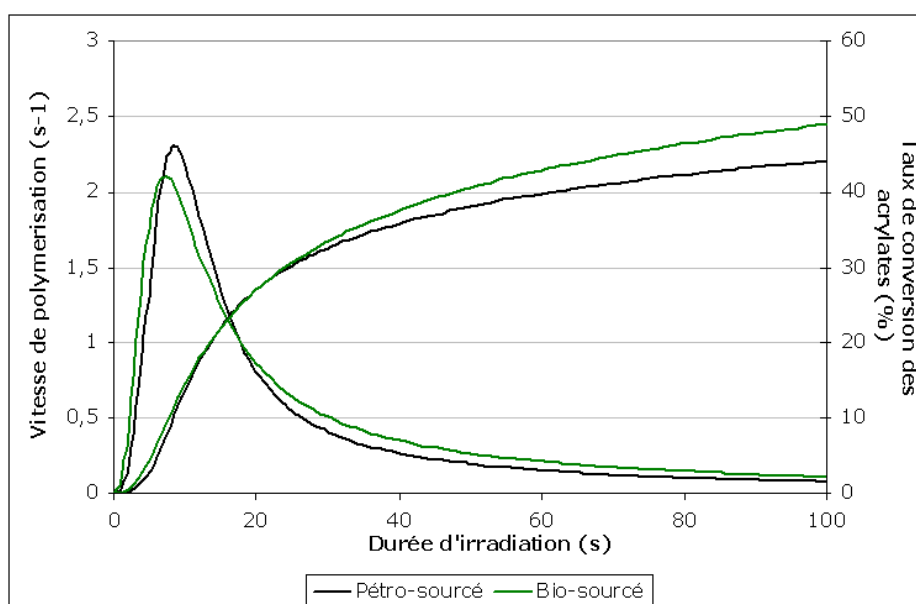


Figure 4-21 : Suivi cinétique de la polymérisation de vernis pétro- et bio-sourcés, par photo-DSC

B.III. Etude de la morphologie par DRX

De la même manière qu'au Chapitre 2 (§ A.III.4.), nous avons analysé par diffraction des rayons X les vernis bio-sourcés DiPEPHA et PETA. Rappelons que le vernis standard pétro-sourcé et le bio-sourcé PETA contiennent du tétraacrylate de pentaérythritol. Nous constatons que lors de la déconvolution des « pics » pour le vernis ne contenant pas de ce composé (vernis bio-sourcé DiPEPHA), un seul « pic » vers $2\theta = 18-19^\circ$ ressort, alors que pour les deux autres vernis, deux « pics » sont déconvolués, un vers 18° et l'autre vers 21° . Par ailleurs, notons que les vernis bio-sourcés présentent un « pic » vers $2\theta = 5-7^\circ$, ce qui n'est pas le cas du vernis standard pétro-sourcé. Rappelons que ce dernier ne contient pas de DDA, contrairement aux vernis bio-sourcés. Ces observations suggèrent que la composition des vernis a une influence sur la dimension des agglomérats de microgels.

		Vernis standard pétro-sourcé	Vernis bio-sourcé DiPEPHA	Vernis bio-sourcé PETA
Pic n°1	Angle 2θ ($^\circ$)	-	5,0	6,8
	D_c (nm)	-	1,8	2,8
Pic n°2	Angle 2θ ($^\circ$)	17,5	18,7	18,1
	D_c (nm)	1,5	1,2	1,5
Pic n°3	Angle 2θ ($^\circ$)	21,4	-	21,0
	D_c (nm)	0,9	-	0,8
Pic n°4	Angle 2θ ($^\circ$)	40,3	41,6	40,5
	D_c (nm)	0,6	1,2	0,6

Tableau 4-8 : Analyse des diffractogrammes obtenus pour les vernis standard pétro-sourcé et bio-sourcés ; D_c : taille apparente des clusters de microgel

B.IV. Etude des propriétés thermomécaniques

Nous nous intéressons à présent aux propriétés thermomécaniques des films libres obtenus par photo-polymérisation des vernis bio-sourcés. La Figure 4-22 présente les courbes de $\tan(\delta)$ pour les vernis standard pétro-sourcé et bio-sourcés PETA, DiPEPHA et DDA ; nous rappelons la composition du « premix » de chacun de ces

verniss dans le Tableau 4-9. Les courbes ont été décalées verticalement pour une meilleure lisibilité. Les caractéristiques moyennes des relaxations mécaniques principales sont regroupées dans le Tableau 4-10 ; aucune relaxation mécanique secondaire n'est observée.

Vernis bio-sourcé DiPEPHA		Vernis bio-sourcé PETA	
	% massique		% massique
DiPEPHA	24,2	PETA	24,2
DDA	37,9	DDA	37,9
TCDDA	37,9	TCDDA	37,9

Vernis standard pétro-sourcé		Vernis bio-sourcé DDA	
	% massique		% massique
U6A	24,2	DiPEPHA	20,3
MPDDA	37,9	DDA	47,9
TCDDA	37,9	TCDDA	31,8

Tableau 4-9 : Récapitulatif de la composition des « premix » des vernis pétro- et bio-sourcés

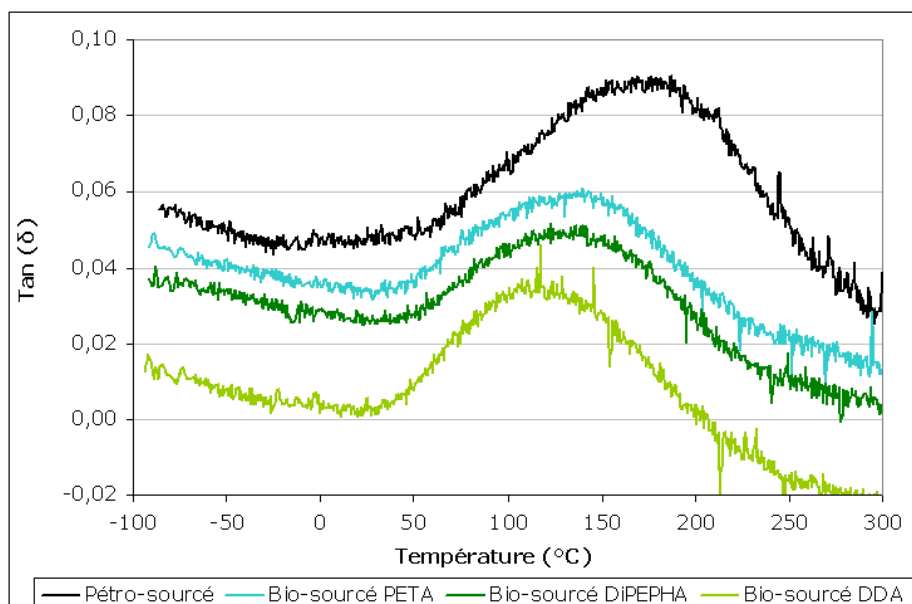


Figure 4-22 : Relaxation mécanique principale de films libres pétro- et bio-sourcés

Vernis	Température au maximum	Largeur à mi-hauteur
Pétro-sourcé	176°C	115°C
Bio-sourcé PETA	135°C	103°C
Bio-sourcé DiPEPHA	137°C	110°C
Bio-sourcé DDA	117°C	106°C

Tableau 4-10 : Caractéristiques de la relaxation mécanique principale de films libres pétro- et bio-sourcés

Nous constatons que la relaxation mécanique principale du vernis DDA débute à une température légèrement plus basse que celle du vernis DiPEPHA.

Par ailleurs, la relaxation mécanique principale des vernis bio-sourcés présente un maximum décalé d'une quarantaine de degrés voire plus vers les basses températures, par rapport au standard pétro-sourcé. Celle du vernis bio-sourcé DDA, enrichi en DDA par rapport au vernis bio-sourcé DiPEPHA, présente un maximum à plus basse température que ce dernier ; l'amplitude du décalage est de 20°C. Nous attribuons ces modifications à la présence de DDA dans la composition de ces vernis, qui est un monomère constitué d'une chaîne aliphatique en C10. Cette dernière, plus longue que celle du MPDDA, favoriserait l'existence de temps de relaxation plus longs autrement dit, selon le principe d'équivalence temps-température, conduirait à un décalage ou à un élargissement de la relaxation mécanique vers de plus basses températures ; cet effet est d'autant plus marqué que le taux de DDA dans la composition du vernis est élevé. L'analyse DTMA des films libres obtenus à partir d'un seul monomère diacrylate vient appuyer notre argumentation. En effet leur T_a^∞ , définie comme le maximum de la relaxation mécanique principale des films réticulés à 99%, est plus faible pour le DDA que pour le MPDDA (respectivement environ 107°C et 154°C) ; elle est par ailleurs beaucoup plus élevée pour le TCDDA (environ 252°C).

Les modules élastiques des vernis standard pétro-sourcé et bio-sourcés sont présentés Figure 4-23. Au vu de la reproductibilité et de la précision des mesures, nous constatons que ces modules sont similaires pour tous les vernis testés. Nous supposons que l'enrichissement en DDA ne modifie pas de façon notable le module

élastique au plateau caoutchoutique car le matériau reste très réticulé. En effet, la diminution du pourcentage d'oligomère est d'environ 4%, et la densité de doubles liaisons acrylate, calculée de la même manière que dans le Chapitre 2 (§ B.II.) reste similaire pour les vernis DiPEPHA et DDA ($0,007 \text{ mol.g}^{-1}$).

En termes de valeur et d'évolution au cours de la relaxation, le module élastique des vernis bio-sourcés est satisfaisant pour notre application (perte de module inférieure à une décade et module au plateau caoutchoutique compris entre 10^8 et 10^9 Pa).

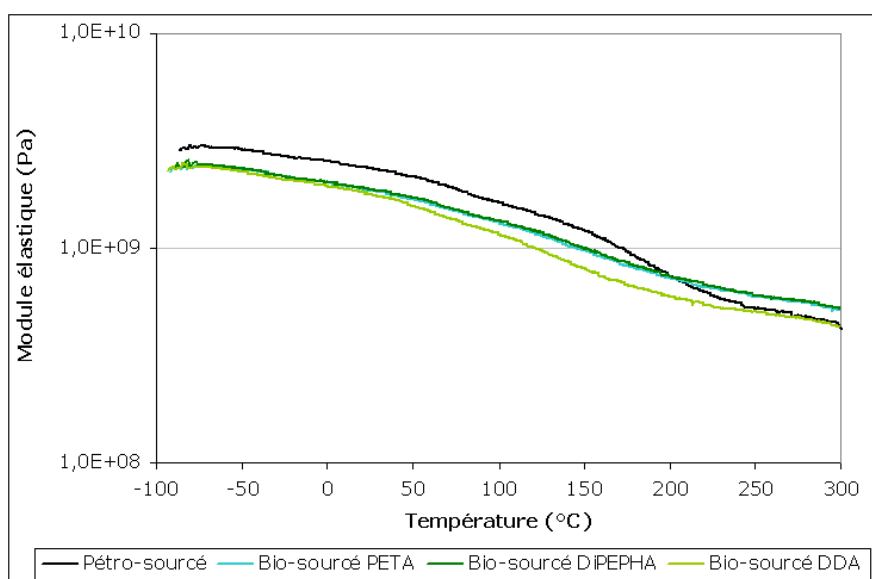


Figure 4-23 : Courbes de module élastique pour des films libres pétro- et bio-sourcés

Ainsi, la substitution des composés pétro-sourcés par des bio-sourcés joue essentiellement sur la distribution des temps de relaxation des chaînes polymères. La relaxation mécanique de ces matériaux est large, leurs propriétés ne varient donc pas brusquement lors de cette relaxation ; le cas contraire aurait pu nuire à l'efficacité du revêtement. Par ailleurs, leur module élastique est élevé, ce qui est un point positif pour la résistance aux endommagements.

B.V. Etude de la résistance à la rayure

Dans les paragraphes suivants, nous allons étudier la résistance à la rayure intrinsèque des vernis standard pétro- et bio-sourcés (150 μ m), ainsi que celle des revêtements de faible épaisseur obtenus à partir de ces vernis. Dans ce dernier cas, nous considérons que l'épaisseur des vernis bio-sourcés est comparable à celle du vernis standard pétro-sourcé.

B.V.1. Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux

Nous constatons Figure 4-24 que la profondeur résiduelle de la rayure est nettement plus faible pour les vernis bio-sourcés que pour le standard pétro-sourcé, pour une épaisseur de 150 μ m ; par exemple, elle est de 3,9 \pm 0,1 μ m pour ce dernier contre au maximum 2,5 \pm 0,1 μ m pour les vernis bio-sourcés, pour une charge normale de 9N. Par comparaison entre les vernis bio-sourcés DiPEPHA et DDA, notons que l'enrichissement en DDA a tendance à légèrement augmenter la profondeur résiduelle.

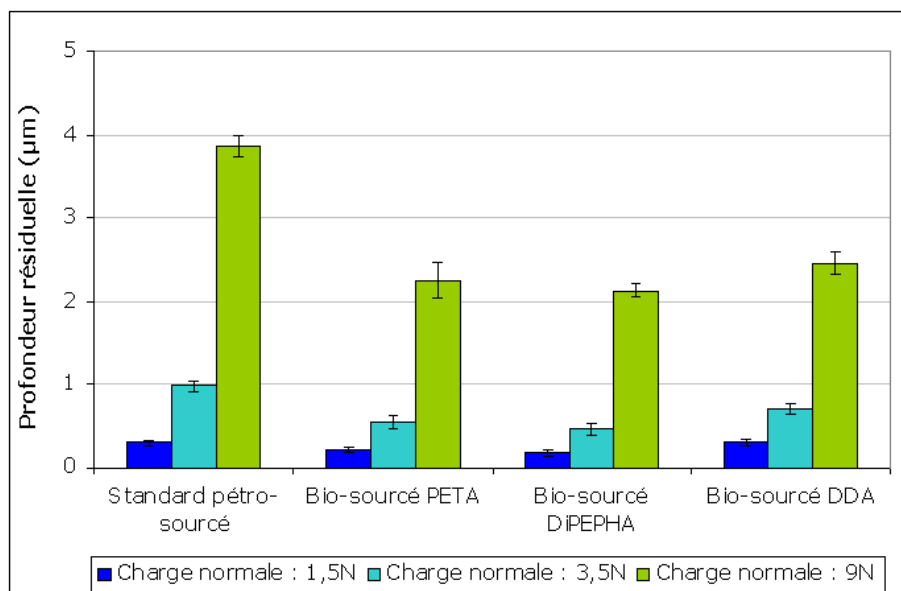


Figure 4-24 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure pour des vernis pétro- et bio-sourcés déposés sur PC à 150 μ m

Vernis	Charge normale : 1,5N		Charge normale : 3,5N		Charge normale : 9N	
	P_d (μm)	R_e (%)	P_d (μm)	R_e (%)	P_d (μm)	R_e (%)
Péto-sourcé	12,83 +/- 0,14	97,68 +/- 0,22	26,47 +/- 0,36	96,29 +/- 0,26	57,62 +/- 2,07	93,28 +/- 0,27
Bio-sourcé PETA	14,28 +/- 0,22	98,49 +/- 0,29	28,74 +/- 0,55	98,09 +/- 0,30	59,43 +/- 1,58	96,59 +/- 0,69
Bio-sourcé DiPEPHA	14,75 +/- 0,51	98,79 +/- 0,25	29,88 +/- 1,36	98,41 +/- 0,28	62,36 +/- 4,06	96,56 +/- 0,31
Bio-sourcé DDA	15,51 +/- 0,09	98,20 +/- 0,27	30,61 +/- 0,20	97,70 +/- 0,22	60,74 +/- 0,83	95,96 +/- 0,20

Tableau 4-11 : Résultats des tests de scratch pour des vernis péto- et bio-sourcés, déposés sur PC à 150 μm

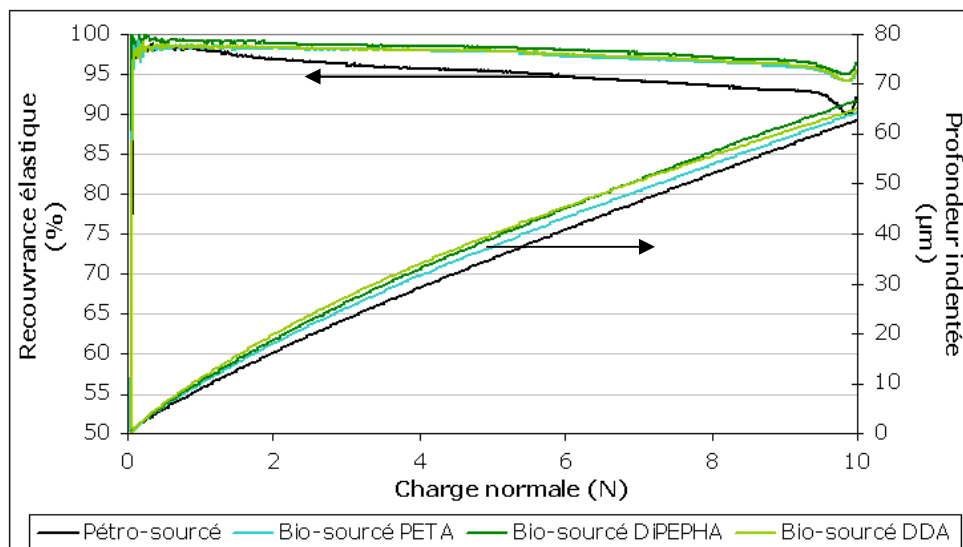


Figure 4-25 : Résultats de tests de micro-scratch effectués pour les vernis standard péto- et bio-sourcés, déposés sur PC à 150 μm

Nous constatons que la profondeur indentée est plus importante pour les matériaux bio-sourcés que pour le péto-sourcé (cf. Tableau 4-11). En revanche, leur recouvrance élastique est plus élevée d'au moins 2% pour une charge normale de 9N (cf. Tableau 4-11). Nous remarquons d'ailleurs Figure 4-25, qui illustre les résultats d'un test de scratch pour chacun des échantillons, que la différence est d'autant plus importante que la charge normale est élevée. Lorsque nous comparons les vernis

bio-sourcés DiPEPHA et DDA, nous constatons que l'augmentation du pourcentage de DDA a tendance à très légèrement diminuer la recouvrance élastique, ce qui pourrait être lié à l'augmentation de la proportion de segments alkyle dans le réseau.

En comparant les résultats pour les deux vernis bio-sourcés PETA et DiPEPHA, qui ne diffèrent que par leur oligomère, nous constatons que leur résistance à la rayure est similaire. Nous supposons que cela est lié au fait que les oligomères PETA et DiPEPHA sont tous deux basés sur le pentaérythritol et ont des structures relativement proches. Bien que l'oligomère pétro-sourcé U6A contienne aussi du pentaérythritol tétraacrylate, sa composition est assez différente de celle des deux autres oligomères puisqu'il contient aussi de grosses molécules (oligomère polyuréthane acrylate). Par ailleurs, le DDA joue aussi certainement un rôle non négligeable sur les propriétés de résistance à la rayure des vernis bio-sourcés, du fait de la présence d'une longue chaîne alkyle entre ses deux fonctions acrylate.

Nous avons constaté par DTMA que la relaxation mécanique principale du vernis bio-sourcé DDA débute avant celle des autres vernis étudiés, et que son maximum est à plus basse température (cf. B.IV.). Pourtant, sa résistance à la rayure intrinsèque a tendance à être moins bonne que celle du vernis bio-sourcé DiPEPHA. Par ailleurs, la relaxation mécanique principale du vernis standard pétro-sourcé s'étale vers de plus hautes températures par rapport aux vernis bio-sourcés DiPEPHA et PETA, mais sa résistance à la rayure est moins bonne que celle de ces derniers. Nos expériences nous indiquent donc qu'il n'existe pas de lien direct entre la position de la relaxation mécanique principale d'un matériau et sa résistance à la rayure ; elle peut avoir une influence, mais ce n'est visiblement pas le seul paramètre entrant en jeu.

Ainsi, les différences de résistance à la rayure observées sont le résultat de plusieurs facteurs susceptibles de différer entre les vernis standard pétro-sourcés et bio-sourcés (densité de réticulation, nature des chaînes élastiquement actives et pendantes,...). Dans ces conditions, il est difficile de faire ressortir un facteur prédominant.

B.V.2. Résistance à la rayure des revêtements

Nous constatons Figure 4-26 que globalement, la profondeur résiduelle des rayures après les tests de scratch est similaire pour les vernis testés en tant que revêtements de faible épaisseur (une quinzaine de microns). Notons simplement son infime tendance à être moins importante dans le cas du vernis PETA, mais l'écart reste extrêmement faible.

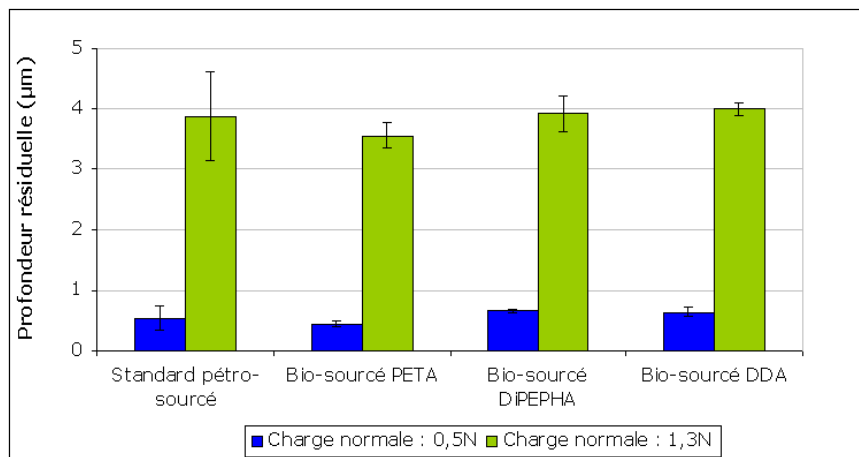


Figure 4-26 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure pour des vernis pétro- et bio-sourcés déposés en faible épaisseur sur PC

Nous constatons par ailleurs que la profondeur indentée est similaire pour tous les vernis étudiés (cf. Tableau 4-12). En ce qui concerne la recouvrance élastique, celle du vernis bio-sourcé PETA semble être légèrement meilleure par rapport au DiPEPHA (cf. Figure 4-27). Par exemple elle est de $90,0 \pm 0,6\%$ pour ce dernier alors qu'elle est de $93,3 \pm 0,9\%$ pour le vernis bio-sourcé PETA, pour une charge normale de 0,5N ; ceci est en accord avec les observations concernant la profondeur résiduelle. La comparaison entre les vernis bio-sourcés DiPEPHA et DDA indique que l'enrichissement en DDA n'a pas d'influence sur la recouvrance élastique.

Au vu des barres d'erreur, nous constatons que les vernis bio-sourcés et le standard pétro-sourcé présentent une recouvrance élastique du même ordre. Ceci contraste

avec ce que nous avons observé pour les matériaux de 150µm d'épaisseur (cf. § B.V.1) : la profondeur indentée et la recouvrance élastique pour les vernis bio-sourcés étaient plus importantes que pour le vernis standard pétro-sourcé, et la profondeur résiduelle plus faible. Ceci met donc encore une fois en évidence l'importance de l'épaisseur du revêtement sur la résistance à la rayure (cf. Chapitre 2, § A.V.2.b.).

Vernis	Profondeur indentée aux charges normales :	
	0,5N	1,3N
Pétro-sourcé	6,48 +/- 0,11	16,99 +/- 0,29
Bio-sourcé PETA	6,53 +/- 0,02	17,40 +/- 0,06
Bio-sourcé DiPEPHA	6,65 +/- 0,07	17,37 +/- 0,18
Bio-sourcé DDA	6,64 +/- 0,03	17,25 +/- 0,04

Tableau 4-12 : Résultats des tests de scratch pour les vernis pétro- et bio-sourcés, déposés en faible épaisseur sur PC

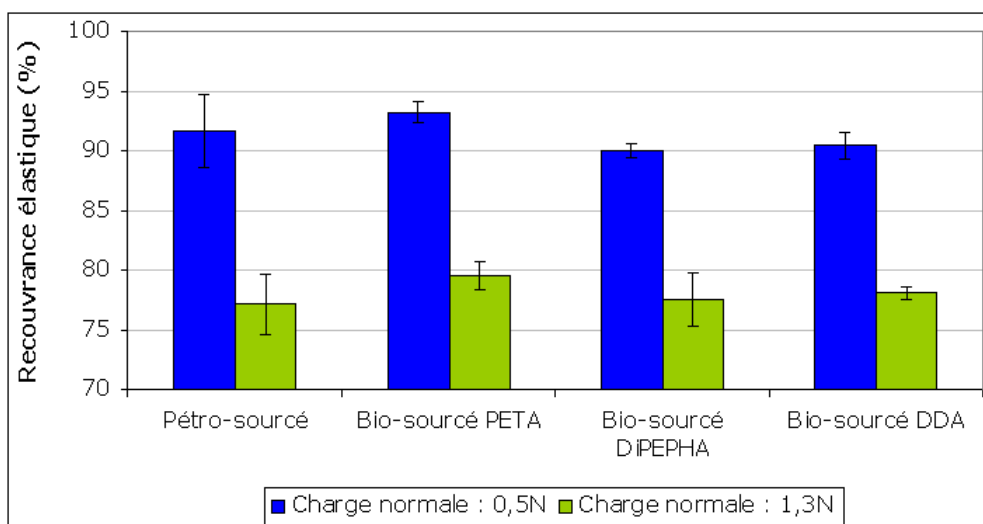


Figure 4-27 : Comparaison de la recouvrance élastique de vernis pétro- et bio-sourcés, déposés en faible épaisseur sur PC

Les deux premières charges critiques des vernis bio-sourcés sont supérieures à 2,5N et 3,0N respectivement, donc supérieures à celles du vernis standard pétro-sourcé (cf. Figure 4-28). Autrement dit, la transition ductile/fragile survient pour des charges plus élevées dans le cas des vernis bio-sourcés, elle est « retardée ». Ceci est intéressant d'un point de vue applicatif, car l'apparition des craquelures représente une accentuation de l'endommagement, ce que nous souhaitons bien entendu limiter. Notons par ailleurs que l'enrichissement en DDA ne semble pas influencer sur les charges critiques et qu'au vu des barres d'erreur, ces dernières sont similaires pour les deux oligomères testés (PETA et DiPEPHA).

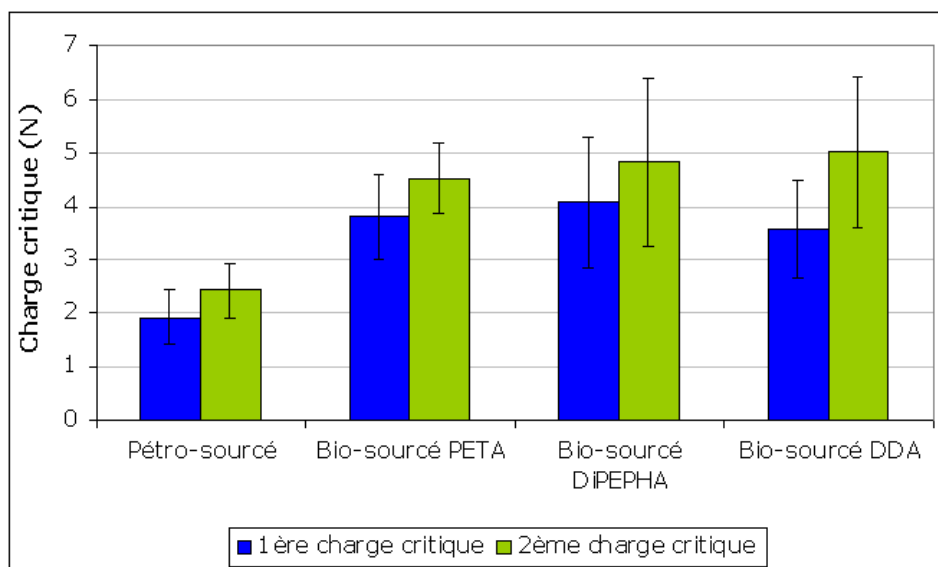


Figure 4-28 : Comparaison des charges critiques de vernis pétro- et bio-sourcés, déposés en faible épaisseur sur PC

En observant la forme des craquelures, nous remarquons que les petites « oreillettes » aux extrémités des chevrons sont plus grosses que dans le cas du vernis standard pétro-sourcé, en particulier pour le vernis bio-sourcé DiPEPHA (cf. cercle rouge Figure 4-29, et Figure 4-30). Nous n'avons pas trouvé d'indications dans la littérature à ce sujet. Toutefois, cela n'indique a priori pas de différence majeure concernant les champs de contrainte générés dans le matériau lors de la rayure, mais plutôt une accentuation locale.

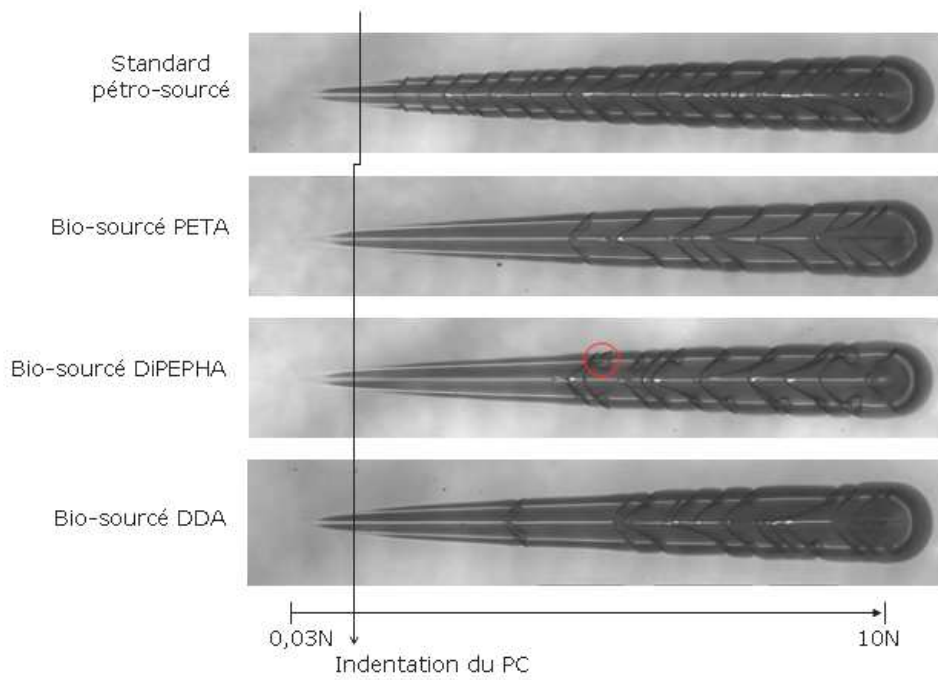


Figure 4-29 : Observation au microscope optique des rayures réalisées sur les vernis pétro- et bio-sourcés, déposés en faible épaisseur sur PC

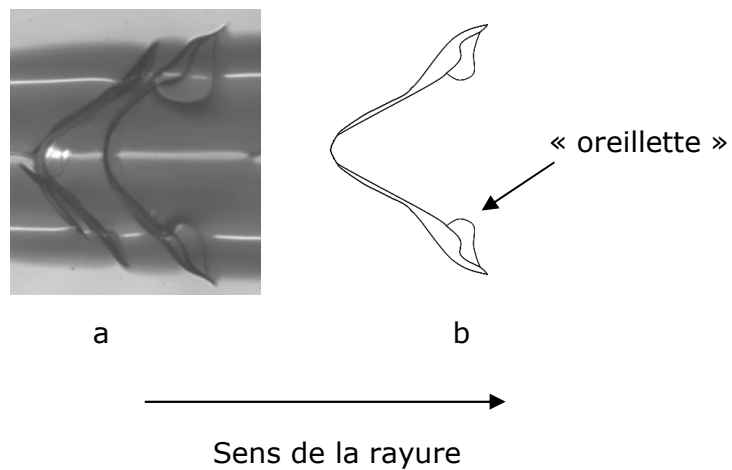


Figure 4-30 : a) zoom sur une craquelure du vernis bio-sourcé DiPEPHA ; b) illustration de la forme d'une craquelure

Ces tests de scratch nous ont permis de constater que les revêtements bio-sourcés de faible épaisseur présentent une recouvrance élastique du même ordre de grandeur que le standard pétro-sourcé ; en revanche, leurs charges critiques sont plus élevées. Nous n'avons par ailleurs pas remarqué d'influence de l'augmentation du taux de DDA sur la résistance à la rayure. Le vernis bio-sourcé PETA semble présenter une recouvrance élastique légèrement meilleure que celle du vernis bio-sourcé DiPEPHA.

B.VI. Conclusion

En termes de propriétés thermomécaniques et de résistance à la rayure, les vernis bio-sourcés PETA et DiPEPHA présentent des caractéristiques satisfaisantes pour l'application visée. Par ailleurs, ajoutons que la cinétique de photo-polymérisation du vernis bio-sourcé DiPEPHA ne diffère pas de celle du vernis pétro-sourcé, au vu de la précision de nos mesures. Notons simplement que le taux de conversion final est plus élevé que pour ce dernier.

L'enrichissement du réseau en chaînes alkyle (vernis bio-sourcé DDA) conduit, par comparaison avec le vernis DiPEPHA, à un décalage de la relaxation mécanique vers de plus basses températures et à une très légère diminution de la résistance à la rayure intrinsèque du matériau. En ce qui concerne celle des revêtements, aucune influence de cet enrichissement n'a été constatée. Celui-ci ne semble donc pas être particulièrement bénéfique dans le cadre de notre application.

C. Modification de la densité de réticulation du réseau par ajout d'un monoacrylate bio-sourcé

Dans cette partie, nous avons souhaité diminuer la densité de réticulation du réseau afin d'étudier l'influence que cela peut avoir sur les propriétés thermomécaniques ainsi que sur la résistance à la rayure des vernis. Dans ce but, nous avons ajouté un monoacrylate dans la matrice polymère du vernis bio-sourcé DiPEPHA, sans modifier le taux d'oligomère. Précisons que nous avons choisi de travailler avec le DiPEPHA

plutôt qu'avec le PETA, car le pourcentage de carbone bio-sourcé de ce dernier est supérieur.

C.I. Composition des vernis étudiés

Le Tableau 4-13 présente les composés monoacrylate bio-sourcés que nous avons utilisés.

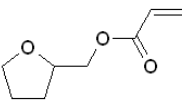
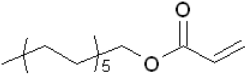
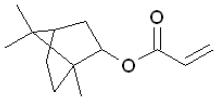
Composé	Structure
Acrylate de tétrahydrofuryle noté <u>THFA</u> 60% CBS	
Acrylate de lauryle noté <u>LA</u> 80%CBS	
Acrylate d'isobornyle noté <u>IBOA</u> 70% CBS	

Tableau 4-13 : Monoacrylates bio-sourcés introduits dans les vernis

Afin de diminuer la densité de réticulation du réseau, nous avons choisi d'introduire 5% massique de ces monomères dans la matrice polymère, en réduisant de 5% le taux de TCDDA. Nous avons ainsi formulé trois vernis, respectivement avec les trois composés présentés dans le Tableau 4-13 ; ces vernis sont désignés par le nom du monoacrylate qu'ils contiennent. La composition des « premix » de chacun des vernis obtenus est explicitée dans le Tableau 4-14. La composition globale des vernis est précisée à l'Annexe C.III. Le taux de photo-amorceurs est inchangé par rapport au vernis bio-sourcé DiPEPHA, autrement dit chaque vernis contient 96,2% de « premix » et 3,8% de photo-amorceurs, avec un ratio Irgacure 184/Lucirin TPO-L égal à 2/3.

	% massique
DiPEPHA	24,2
DDA	37,9
TCDDA	32,9
Monoacrylate	5,0

Tableau 4-14 : Composition des « premix » des vernis bio-sourcés contenant un monoacrylate

C.II. Etude des propriétés thermomécaniques

La Figure 4-31 présente les courbes de tan (δ) pour les vernis étudiés. Les caractéristiques des relaxations mécaniques principales sont regroupées dans le Tableau 4-15. Précisons qu'aucune relaxation mécanique secondaire n'est observée.

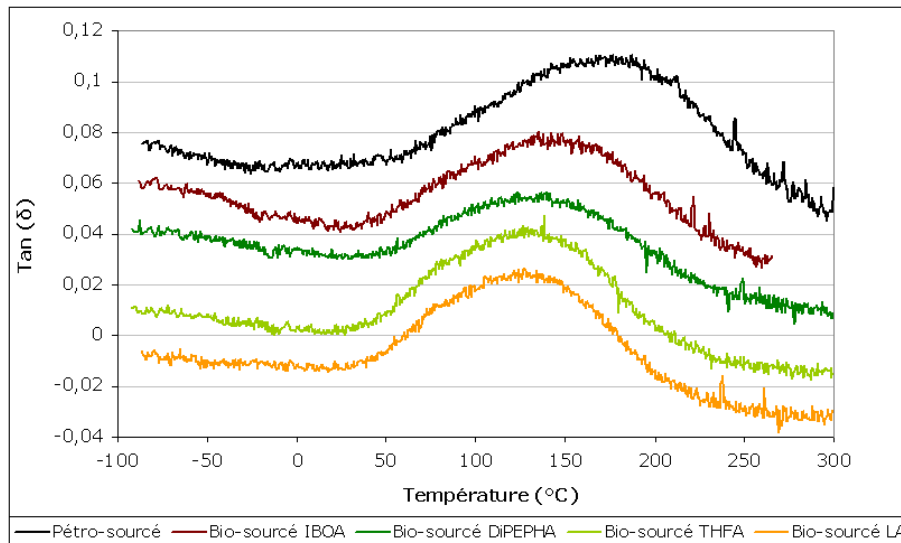


Figure 4-31 : Relaxation mécanique principale de films libres de vernis pétro- et bio-sourcés

Vernis	Température au maximum	Largeur à mi-hauteur
Pétro-sourcé	176°C	115°C
Bio-sourcé DiPEPHA	137°C	110°C
Bio sourcé THFA	127°C	107°C
Bio-sourcé LA	126°C	101°C
Bio-sourcé IBOA	147°C	117°C

Tableau 4-15 : Caractéristiques de la relaxation mécanique principale de films libres pétro- et bio-sourcés

Pour tous les vernis contenant un monoacrylate, la relaxation mécanique principale, qui est large, semble débuter aux alentours des mêmes températures, légèrement un peu avant celle du vernis bio-sourcé DiPEPHA. Si l'ajout de LA ou THFA décale un peu le maximum de la relaxation mécanique vers de plus basses températures, l'ajout d'IBOA a l'effet contraire et le décale vers de plus hautes températures. Ceci est lié à la structure tricyclique rigide de ce dernier. Comme dans le cas du TCDDA (cf. Chapitre 2, § B.II.), il est nécessaire de fournir une quantité importante d'énergie à ce type de chaîne carbonée pour qu'elle acquière de la mobilité. Cet effet prédomine sur celui du relâchement du réseau par l'ajout d'un monomère monoacrylate.

Nous constatons que tous les vernis ont un module élastique élevé même au plateau caoutchoutique, et diminuant de moins d'une décade lors de la relaxation mécanique (cf Figure 4-32). Compte tenu de la reproductibilité des mesures, il est difficile de donner une tendance en fonction de la formulation. Nous pouvons toutefois noter que le module élastique du vernis bio-sourcé IBOA a tendance à être très légèrement inférieur : il est au maximum de $4,1 \cdot 10^8$ Pa à 250°C alors que pour les autres vernis, il est supérieur à $4,5 \cdot 10^8$ Pa à cette température (cf. Figure 4-32). Rappelons que le module élastique traduit la capacité du matériau à restituer l'énergie. Nous supposons que dans le cas du vernis contenant de l'IBOA, le matériau a un peu plus de mal à restituer l'énergie lorsqu'il est déformé, à cause de l'encombrement stérique propre à ce monoacrylate.

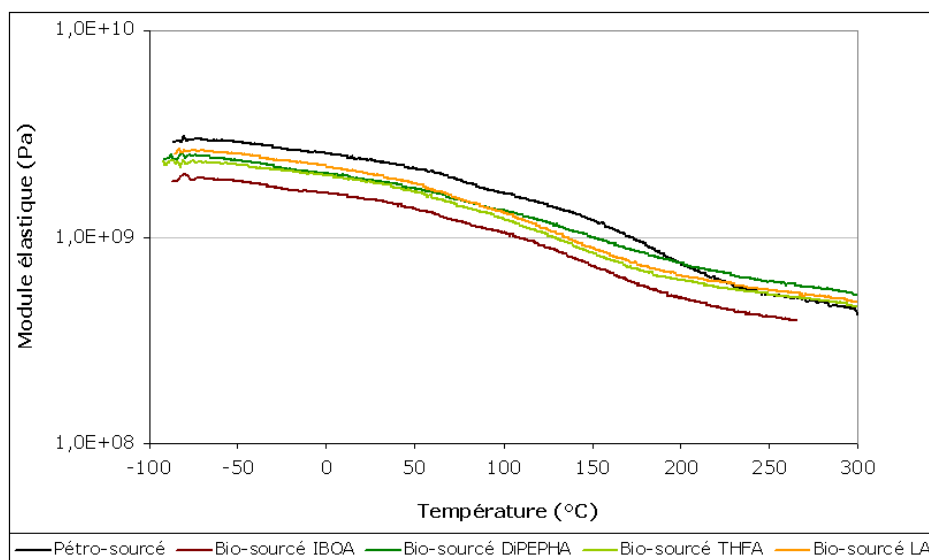


Figure 4-32 : Courbes de module élastique des films libres pétro- et bio-sourcés

C.III. Etude de la résistance à la rayure

Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la présence d'un monoacrylate et donc à une diminution de la densité de réticulation du réseau sur la résistance à la rayure des vernis.

C.III.1. Résistance à la rayure intrinsèque des matériaux

La Figure 4-33 présente la profondeur résiduelle de la rayure après le test de scratch, pour chacun des vernis étudiés déposés à 150 μ m sur PC. Nous constatons que pour une charge normale de 9N, cette profondeur est globalement inférieure à 3 μ m dans le cas des vernis bio-sourcés, alors qu'elle est supérieure à 3,5 μ m pour le vernis standard pétro-sourcé. Par ailleurs, l'ajout d'un monoacrylate a tendance à augmenter cette profondeur résiduelle par rapport au vernis bio-sourcé DiPEPHA, notamment dans le cas de l'acrylate de lauryle (LA).

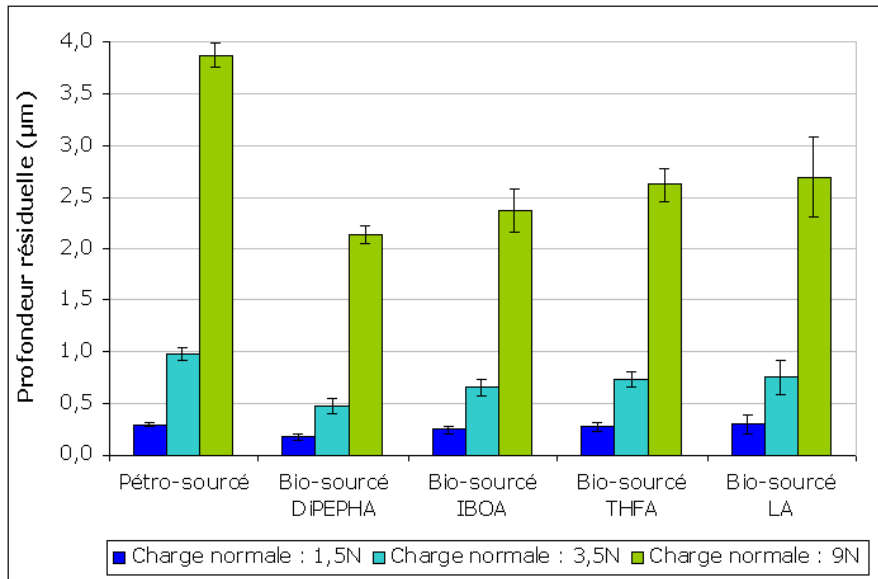


Figure 4-33 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure pour des vernis pétro- et bio-sourcés déposés sur PC à 150µm

Précisons qu'en dépit du soin apporté à nos expérimentations, nous observons des barres d'erreur importantes en ce qui concerne la profondeur indentée et la recouvrance élastique, ce qui complique l'exploitation des résultats. Nous remarquons toutefois que la profondeur indentée a tendance à être plus importante pour les vernis contenant de l'acrylate de lauryle (LA ; cf. Tableau 4-16). Mais comme nous pouvons le constater Figure 4-34, il est difficile de tirer une conclusion, par comparaison avec le vernis bio-sourcé DiPEPHA, quant à l'influence de l'ajout d'un monoacrylate dans la composition des vernis sur la recouvrance élastique des matériaux. Notons toutefois que les vernis bio-sourcés étudiés présentent une profondeur indentée et une recouvrance élastique plus élevées que le vernis standard pétro-sourcé ; cette différence s'accroît lorsque la charge normale augmente. Par exemple lorsque cette dernière est de 9N, la recouvrance élastique des vernis bio-sourcés est supérieure de plus de 1,5% à celle du vernis standard pétro-sourcé.

Vernis	Profondeur indentée aux charges normales :		
	1,5N	3,5N	9N
Pétro-sourcé	12,83 +/- 0,14	26,47 +/- 0,36	57,62 +/- 2,07
Bio-sourcé DiPEPHA	14,75 +/- 0,51	29,88 +/- 1,36	62,36 +/- 4,06
Bio-sourcé IBOA	15,56 +/- 1,61	31,58 +/- 3,81	64,40 +/- 9,18
Bio-sourcé THFA	15,91 +/- 2,53	32,51 +/- 6,30	66,70 +/- 14,79
Bio-sourcé LA	16,80 +/- 2,80	34,80 +/- 7,09	76,67 +/- 20,50

Tableau 4-16 : Résultats des tests de scratch pour des vernis pétro- et bio-sourcés, déposés sur PC à 150 μ m

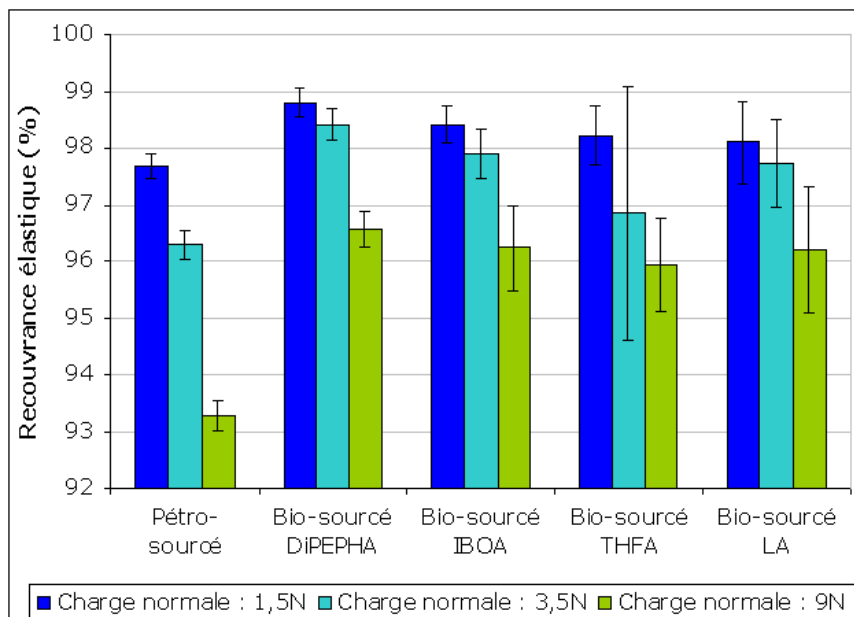


Figure 4-34 : Comparaison de la recouvrance élastique de vernis pétro- et bio-sourcés, déposés sur PC à 150 μ m

C.III.2. Résistance à la rayure des revêtements

Précisons tout d'abord que nous considérons que l'épaisseur des revêtements fins est comparable à celle du vernis standard pétro-sourcé, autrement dit d'une quinzaine de microns, bien que nous n'ayons pas pu vérifier cette hypothèse par MET par manque de temps.

La Figure 4-35 nous permet de constater que la profondeur résiduelle de la rayure dans le cas d'un vernis contenant de l'IBOA est très légèrement inférieure à celle du vernis DiPEPHA, lorsqu'ils sont déposés sous forme de revêtements de faible épaisseur sur PC.

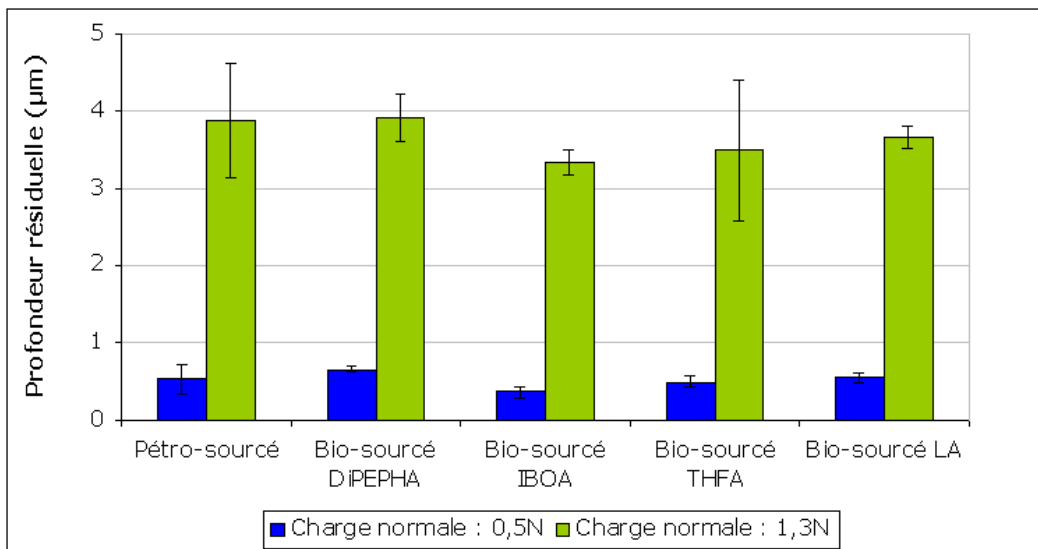


Figure 4-35 : Comparaison de la profondeur résiduelle de la rayure pour des vernis pétro- et bio-sourcés déposés en faible épaisseur sur PC

Nous n'observons pas de variation importante de la profondeur indentée pour les vernis bio-sourcés (cf. Tableau 4-17).

Vernis	Profondeur indentée (µm) aux charges normales :		1ère charge critique	2ème charge critique
	0,5N	1,3N		
Pétro-sourcé	6,48 +/- 0,11	16,99 +/- 0,29	1,93 +/- 0,50	2,43 +/- 0,50
Bio-sourcé DiPEPHA	6,65 +/- 0,07	17,37 +/- 0,18	4,08 +/- 1,22	4,83 +/- 1,57
Bio-sourcé IBOA	6,74 +/- 0,58	17,87 +/- 1,63	5,25 +/- 1,41	6,42 +/- 1,08
Bio-sourcé THFA	6,54 +/- 0,15	17,06 +/- 0,49	3,91 +/- 0,85	5,03 +/- 0,71
Bio-sourcé LA	7,15 +/- 0,62	18,55 +/- 1,53	3,06 +/- 0,84	3,67 +/- 0,60

Tableau 4-17 : Résultats des tests de scratch pour des vernis pétro- et bio-sourcés, déposés en faible épaisseur sur PC

La recouvrance élastique des vernis contenant un monoacrylate tend à être plus élevée que celle du bio-sourcé DiPEPHA, notamment à 0,5N (cf. Figure 4-2). C'est en particulier le cas du vernis bio-sourcé IBOA, pour lequel la recouvrance élastique est de 94,6 +/- 1,3% pour une charge normale de 0,5N, alors qu'elle est de 90,0 +/- 0,6% pour le vernis DiPEPHA.

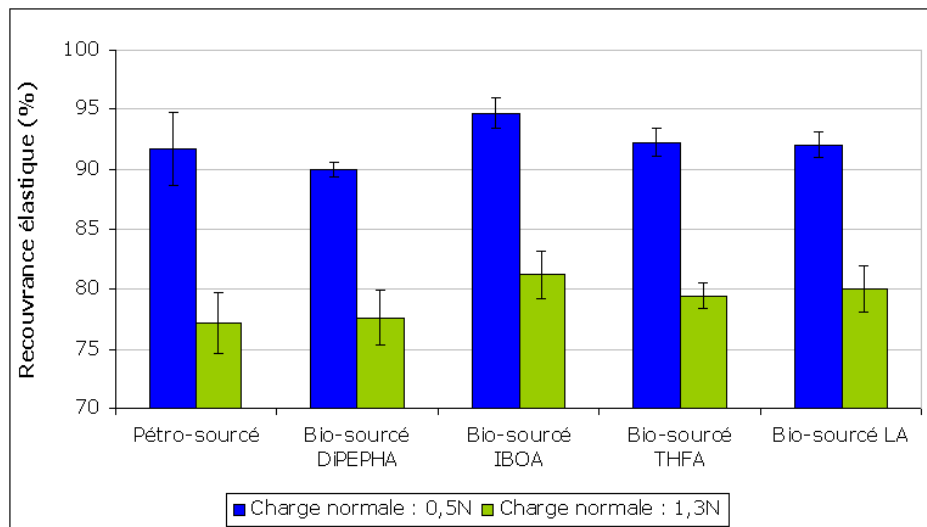


Figure 4-36 : Comparaison de la recouvrance élastique de vernis pétro- et bio-sourcés, déposés en faible épaisseur (~15µm) sur PC

En ce qui concerne les charges critiques, nous notons que celles du vernis bio-sourcé THFA sont similaires à celles du DiPEPHA (cf. Figure 4-37). Les charges critiques du vernis contenant de l'acrylate de lauryle (LA) ont tendance à être inférieures, et celles du vernis contenant de l'IBOA à leur être supérieures. De façon générale, les charges critiques des vernis bio-sourcés sont supérieures à celles du vernis standard pétro-sourcé, ce qui indique que par rapport à ce dernier, la transition ductile/fragile est retardée dans les revêtements bio-sourcés.

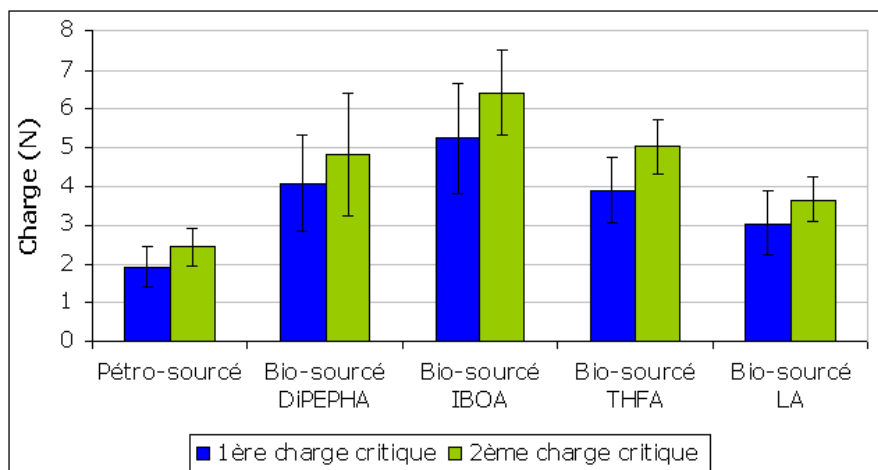


Figure 4-37 : Comparaison des charges critiques pour des vernis pétro- et bio-sourcés

Nous remarquons par ailleurs à la Figure 4-38 que de la même manière que pour le vernis bio-sourcé DiPEPHA, « l'oreillette » en bout de chevron a tendance à être accentuée, d'autant plus dans les cas du THFA et de l'IBOA.

Au vu de ces tests de scratch, le vernis bio-sourcé IBOA semble présenter une meilleure résistance à la rayure que le vernis bio-sourcé DiPEPHA et que le vernis standard pétro-sourcé.

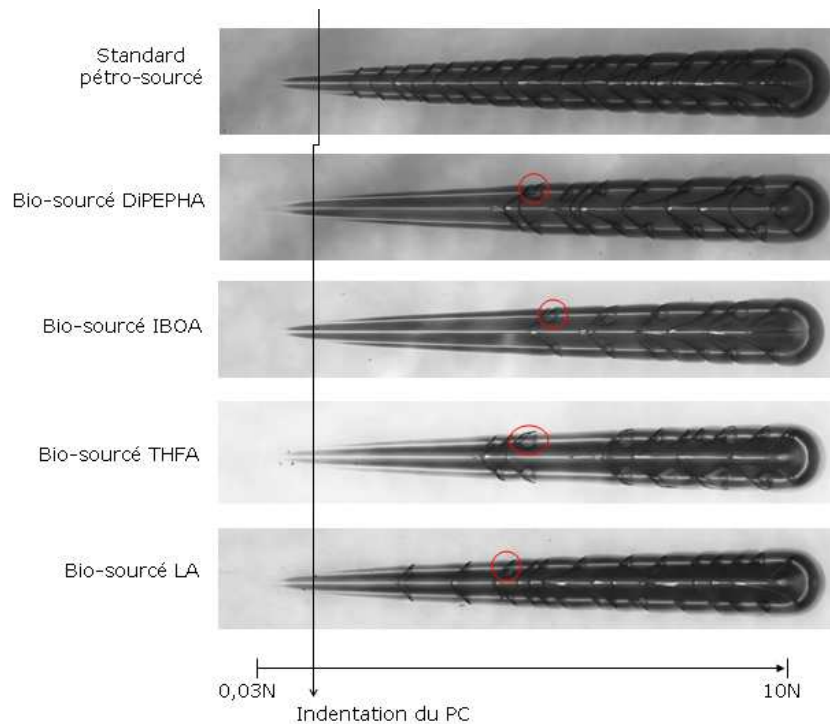


Figure 4-38 : Observation au microscope optique des rayures réalisées sur les vernis pétro- et bio-sourcés, déposés en faible épaisseur sur PC

C.IV. Conclusion

La substitution de 5% de diacrylate TCDDA par un monoacrylate permet de diminuer la densité de réticulation du réseau, d'augmenter la longueur entre deux nœuds de réticulation et de plastifier le réseau. Les vernis contenant un monoacrylate présentent des propriétés thermomécaniques satisfaisantes dans l'optique de notre application : leur module élastique est élevé, et les propriétés des matériaux ne varient pas de façon brusque lors de la relaxation mécanique puisque celle-ci est large. Nous n'avons pas pu tirer de conclusion particulière quant à l'influence de la diminution de la densité de réticulation du réseau sur la résistance à la rayure intrinsèque des matériaux. En revanche en ce qui concerne les revêtements de faible épaisseur, nous avons constaté que cette diminution a tendance à augmenter la recouvrance élastique, mais que l'effet sur les charges critiques dépend du monoacrylate ajouté. Notons en particulier que l'incorporation d'IBOA permet

d'améliorer la recouvrance élastique et les charges critiques ainsi que de diminuer la profondeur résiduelle de la rayure.

D. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons substitué l'oligomère U6A et un des monomères (MPDDA) du vernis standard pétro-sourcé par des composés bio-sourcés disponibles industriellement.

Dans un premier temps, nous avons étudié deux vernis contenant chacun un oligomère différent (le DiPEPHA ou le PETA), ainsi qu'un vernis enrichi en DDA, autrement dit dont la matrice polymère contient plus de segments alkyle.

La cinétique de photo-polymérisation du vernis bio-sourcé DiPEPHA est similaire à celle du vernis standard pétro-sourcé, mais le taux de conversion atteint est supérieur, ce qui a été attribué à la présence de l'oligomère DiPEPHA. Nous avons en effet pu constater que l'U6A a une cinétique de polymérisation très lente. De façon générale, nous avons observé que les oligomères ont une cinétique de polymérisation beaucoup moins rapide que celle des monomères, ce qui tient à leur haute fonctionnalité et à leur importante viscosité. Nous avons par ailleurs constaté l'importance de la structure des monomères sur leur cinétique de polymérisation. Ainsi le TCDDA, à cause de sa structure rigide, conduit à un matériau de haute T_g dès de faibles taux de réticulation. Le phénomène de vitrification stoppe rapidement la polymérisation, contrairement au cas des monomères MPDDA et DDA.

Nous avons par ailleurs constaté que les propriétés thermomécaniques des vernis bio-sourcés sont similaires à celles du standard pétro-sourcé : le module élastique diminue peu au cours de la relaxation mécanique et conserve une valeur élevée ; la relaxation mécanique est large, bien que présentant un maximum à plus faible température et débutant, en particulier pour le vernis bio-sourcé DDA, à plus basse température.

La résistance à la rayure des vernis bio-sourcés dépend de leur épaisseur : à 150 μm , la profondeur indentée ainsi que la recouvrance élastique sont plus importantes pour les vernis bio-sourcés que pour le vernis standard pétro-sourcé, et la profondeur résiduelle est plus faible. Les vernis bio-sourcés d'une quinzaine de microns présentent une meilleure résistance à la rayure uniquement en termes de charges

critiques, car celles-ci sont plus élevées. Ainsi pour ces matériaux, la transition ductile-fragile est « retardée » par rapport au standard pétro-sourcé. Le vernis bio-sourcé PETA semble présenter une recouvrance élastique légèrement supérieure à celle du vernis DiPEPHA. Notons que nous ne constatons une influence (plutôt défavorable) de l'ajout de segments alkyle sur la résistance à la rayure qu'à 150µm. Au vu de ces différents résultats, les deux oligomères testés peuvent se substituer à l'U6A. Ajoutons par ailleurs que l'augmentation du taux de DDA dans la composition du vernis n'apporte aucun bénéfice en ce qui concerne les propriétés étudiées.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de la diminution de la densité de réticulation du réseau sur les propriétés thermomécaniques et sur la résistance à la rayure du matériau. Pour cela, nous avons substitué dans le vernis bio-sourcé DiPEPHA, 5% de TCDDA par un des monoacrylates bio-sourcés suivants : IBOA, THFA, LA.

Nous remarquons en DTMA que la relaxation mécanique des matériaux contenant un monoacrylate débute à des températures un peu plus basses que dans le cas du matériau sans ces monomères ; toutefois, elle reste large. Si pour le THFA et le LA, le maximum de la relaxation mécanique est décalé vers de plus basses températures, dans le cas de l'IBOA c'est l'inverse ; ceci est dû à son squelette tricyclique. Le module élastique des matériaux contenant un monoacrylate diminue faiblement lors de la relaxation mécanique et reste élevé à l'état caoutchoutique. Ainsi, les propriétés thermomécaniques des vernis contenant un monoacrylate sont adéquates pour l'application visée.

Du point de vue de la résistance à la rayure intrinsèque des matériaux, l'importance des barres d'erreur limite nos conclusions. Nous pouvons cependant affirmer que comme dans le cas des vernis bio-sourcés ne contenant pas de monoacrylate, les matériaux testés présentent intrinsèquement une meilleure recouvrance élastique, une plus faible profondeur résiduelle et une moins bonne résistance à la pénétration de l'indenteur que le vernis standard pétro-sourcé. Dans le cas des revêtements de faible épaisseur, nous constatons que la recouvrance élastique des matériaux contenant un monoacrylate, donc moins densément réticulés, tend à être meilleure que celle du vernis bio-sourcé DiPEPHA. L'influence du monoacrylate sur les charges critiques dépend de ce dernier, mais elles restent supérieures à celles du vernis standard pétro-sourcé. Il ressort de ces tests de rayure que le vernis contenant de

l'IBOA présente une résistance à la rayure intéressante. Pour le THFA, nous ne remarquons pas d'amélioration notable, et le LA a tendance à diminuer les charges critiques.

Conclusion générale

L'objectif de nos travaux était de développer des vernis à 100% d'extrait sec photo-polymérisables, destinés à protéger des pièces thermoplastiques en polycarbonate contre les endommagements mécaniques, en particulier la rayure. Nous avons cherché à comprendre les relations entre la structure et les propriétés de ces revêtements, en étudiant leur morphologie, leurs propriétés thermomécaniques (par DTMA) ainsi que leur résistance à la rayure (tests de micro-scratch), en fonction de leur composition. Nous nous sommes aussi intéressés à la cinétique de formation des réseaux polymères par photo-DSC.

Dans un premier temps, nous avons évalué un vernis standard pétro-sourcé à 100% d'extrait sec, point de départ de nos travaux, par rapport à un vernis commercial solvanté spécialement conçu pour la protection de pièces thermoplastiques ; il s'agit bien entendu de deux vernis photo-polymérisables. Nous avons constaté que leur module élastique est élevé, et ce même à l'état caoutchoutique, ce qui est un point positif pour la résistance aux endommagements. Leur relaxation mécanique principale est large, ce qui permet d'éviter une brusque modification des propriétés mécaniques des matériaux lors du passage de la température de relaxation. Toutefois, cette relaxation s'étend vers de plus basses températures pour le vernis commercial ; par comparaison, il est donc moins vitreux et peut mieux amortir les sollicitations que le vernis standard pétro-sourcé aux températures d'utilisation. Par ailleurs, sa résistance à la rayure est supérieure à celle de ce dernier. Nous supposons que ces différences sont liées à la composition de la matrice polymère des deux vernis, à leur état thermomécanique différent à la température des tests, mais aussi à la présence de nanoparticules de silice dans le vernis commercial. Il pourrait être intéressant d'enrichir l'étude de ce dernier en essayant de mettre en évidence une éventuelle influence de la mise en œuvre du vernis (mode de réalisation des revêtements, étuvage) sur l'organisation de ces charges au sein de la matrice polymère et sur les propriétés du matériau.

Après cette évaluation, nous nous sommes consacrés à l'étude de différents vernis photo-polymérisables à 100% d'extrait sec : des vernis pétro-sourcés, des vernis contenant des nanoparticules et leurs références non-chargées, ainsi que des vernis

bio-sourcés. Les matériaux obtenus à partir de ces vernis présentent tous un module élastique élevé, ainsi qu'une large relaxation mécanique.

Nous avons pu constater que le monomère multicyclique TCDDA entrant dans la composition du vernis standard pétro-sourcé joue sur la relaxation mécanique des matériaux, en la décalant vers de plus hautes températures lorsque son taux augmente. En ce qui concerne la résistance à la rayure, le comportement plastique des matériaux est accentué et leur transition ductile/fragile est retardée lorsque le taux de TPDGA augmente. Nous supposons que ceci est lié à la diminution de la densité de réticulation, mais nous ne devons pas exclure un effet de sa structure. Nous n'avons constaté aucun intérêt à la modification du taux de TCDDA dans la composition du vernis standard pétro-sourcé.

L'incorporation de nanoparticules (silice 20nm, alumine 20nm, zircone 11nm ; de 1 à 30% massique) dans le vernis a conduit à l'obtention de revêtements transparents (14 μ m). Notons toutefois que ces derniers le sont de moins en moins lorsque le taux de charge augmente, ce qui est en particulier notable dans le cas de l'alumine. Nous n'avons observé aucune perturbation de la cinétique de photo-polymérisation due à l'ajout de 5% de nano-silice dans le vernis. Nous avons pu observer en MET l'organisation des charges au sein de la matrice polymère ; nous avons constaté pour la silice et pour l'alumine qu'elle dépend de l'épaisseur des matériaux ainsi que du substrat. Toutefois aucun lien n'a pu être établi entre cette organisation et les propriétés des matériaux.

En ce qui concerne la nano-zircone, nous avons constaté qu'un taux de charge de 2% massique conduit à un élargissement de la relaxation mécanique principale. L'influence de la nano-zircone sur la résistance à la rayure n'est pas flagrant.

La nano-alumine et la nano-silice sont quant à elles dispersées dans du TPGDA, qui est un monomère au squelette plutôt souple. Ainsi, l'incorporation de ces nanoparticules dans le vernis est associée à l'ajout de TPGDA dans la matrice polymère. Pour remarquer une influence des nano-charges (silice) sur les propriétés thermomécaniques, en particulier sur le module élastique au plateau caoutchoutique, ainsi que sur la résistance à la rayure, notamment la recouvrance élastique, il est nécessaire d'incorporer ces nanoparticules en grande quantité ($\geq 15\%$ massique) ; autrement dit, la matrice polymère doit être suffisamment « assouplie » par le TPGDA. Précisons que ce dernier permet d'augmenter les charges critiques,

autrement dit de « retarder » la transition ductile/fragile. Nous supposons que ceci est lié à la densité de réticulation moins importante des matériaux, mais peut être aussi à la structure du TPGDA. Ce « retard » est exacerbé par l'ajout de 5% de nano-alumine.

Deux vernis se sont avérés intéressants en termes de résistance à la rayure, celui contenant 5% de nano-silice et celui non-chargé contenant 6,1% de TPGDA dans sa matrice polymère. En effet, ces vernis présentent un bon compromis entre recouvrance élastique, charges critiques, profondeurs indentées et résiduelles.

Une des limitations de notre étude est liée au fait que les nanoparticules de silice et d'alumine sont dispersées dans un monomère (le TPGDA) conduisant à une modification non négligeable de la matrice polymère. Bien que ce dernier soit bénéfique en termes de charges critiques, il pourrait être intéressant d'étudier ces nano-charges dispersées dans un autre monomère. Nous pourrions aussi envisager l'étude de nanoparticules de tailles différentes, afin de voir dans quelle mesure cela influe sur les propriétés du matériau. Par ailleurs, l'étude de l'organisation des nanoparticules au sein de la matrice polymère pourrait être enrichie afin d'affiner nos commentaires. Il serait par exemple intéressant de réaliser des films en s'affranchissant de l'inhibition due au dioxygène de l'air, afin d'observer clairement l'influence de celle-ci sur l'organisation des charges.

L'obtention de revêtements de protection photo-polymérisables à 100% d'extrait sec à partir de monomères bio-sourcés s'est avérée réalisable. Aucune modification de la cinétique de photo-polymérisation n'a été observée et les revêtements de faible épaisseur obtenus présentent une résistance à la rayure similaire à celle du vernis standard pétro-sourcé, voire meilleure. En particulier, les charges critiques sont plus élevées pour les vernis bio-sourcés, ce qui traduit un « retard » de la transition ductile/fragile dans ces matériaux par rapport au vernis standard pétro-sourcé. L'ajout d'un monomère monoacrylate dans la composition du vernis, de façon à augmenter la flexibilité du réseau polymère, a permis d'améliorer légèrement la recouvrance élastique des revêtements d'une quinzaine de microns. Toutefois la nature du monoacrylate influe sur la profondeur indentée ainsi que sur les charges critiques. L'IBOA a conduit à des résultats prometteurs et il pourrait être intéressant d'essayer d'augmenter légèrement son taux afin de voir si la résistance à la rayure poursuit son amélioration. Une autre perspective réside bien entendu dans la

recherche d'un substituant adéquat au monomère pétro-sourcé n'ayant pas pu être remplacé (le TCDDA) ; nous pourrions envisager une structure de type diacrylate d'isosorbide.

Comme nous l'avons souligné dans les paragraphes précédents, plusieurs vernis retiennent notre attention : celui contenant 5% de nano-silice, le vernis non-chargé contenant 6,1% de TPGDA dans sa matrice polymère et le vernis bio-sourcé IBOA. Précisons toutefois qu'ils n'ont été testés qu'en termes de résistance à la rayure ; il serait donc aussi nécessaire, dans le cadre du projet, de tester leur résistance aux autres endommagements de type impact ou abrasion, leur adhésion au substrat, leur résistance aux produits chimiques et aux UV,... Ajoutons que les vernis testés ne contiennent aucun additif, ce qui n'est pas réaliste d'un point de vue applicatif. Il serait donc aussi nécessaire d'en ajouter à leur composition, par exemple des additifs permettant d'assurer une protection contre les UV. La question du relargage éventuel des nanoparticules lors des endommagements serait aussi à étudier, afin de s'assurer de l'innocuité des matériaux lors de leur utilisation.

De façon plus générale, nous pouvons suggérer plusieurs axes d'approfondissement de nos travaux. Tout d'abord, nous avons pu constater une évolution de la nanostructure des matériaux en fonction de leur composition grâce à des analyses DRX. Il pourrait être intéressant d'approfondir cette étude, notamment en analysant des matériaux réticulés à différents taux de conversion, afin d'observer l'évolution de la taille des différents domaines en fonction du degré de polymérisation.

La photo-rhéologie est aussi une technique prometteuse pour approfondir l'étude de la formation des réseaux.

Une perspective plus globale serait d'essayer d'étudier des systèmes ternaires thiol-ène-acrylate pour notre application. Plusieurs études ^[BEI13, WEI07] ont été réalisées sur de tels systèmes, qui combinent les avantages à la fois des systèmes thiol-ène et (méth)acrylate, et permettent de maîtriser de façon plus précise les propriétés mécaniques des matériaux, en particulier la largeur et la position de la relaxation mécanique principale. Précisons que les systèmes thiol-ène conduisent à des réseaux présentant une bonne homogénéité structurelle mais un faible module à cause des liaisons flexibles thio-éther, celles-ci pouvant parallèlement permettre de dissiper l'énergie. Par ailleurs, ces systèmes photo-polymérisables sont peu sensibles à

l'inhibition due au dioxygène ; leur utilisation en combinaison avec des acrylates peut permettre d'utiliser de plus faibles intensités d'irradiation.

Enfin, le développement de l'acide acrylique bio-sourcé devrait permettre, dans le futur, d'étudier des vernis ayant un pourcentage de carbone bio-sourcé de 100%.

Références bibliographiques

Nous récapitulons ci-après l'ensemble des références bibliographiques sur lesquelles nous nous sommes appuyés pour écrire ce mémoire et pour illustrer nos propos.

- [AFV08] ASSOCIATION FRANCOPHONE DE VELOCIMETRIE LASER, ONOFRI F. Rappels sur la diffusion de la lumière. Différences liées au fluide (gazeux ou liquide) [en ligne] Disponible sur : [<http://www.afvl.ensma.fr/23JT/23JT_Ensemencement.htm>](http://www.afvl.ensma.fr/23JT/23JT_Ensemencement.htm) (consulté le 5 juin 2013).
- [ALI94] ALI K.M.I., KHAN M.A., ZAMAN M.M. et al. Reactive diluent effect on properties of UV-cured films. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, vol. 54, pp. 309-315.
- [ALL08] ALLONAS X., BURGET D., CROUTXE-BARGHORN C., et al. Les photopolymères: de la chimie verte aux hautes technologies. *L'Actualité Chimique*, 2008, n° 317, pp. 16-22.
- [AND01] ANDRZEJEWSKA E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science*, 2001, vol. 26, pp.605-665.
- [AND98] ANDRZEJEWSKA E., ANDRZEJEWSKI M. Polymerization kinetics of photocurable acrylic resins. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1998, vol. 36, 665-673.
- [BAD11] BADEV A., ABOULIATIM Y., CHARTIER T., et al. Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, vol. 222, pp. 117-122.
- [BAL11] BALTA CALLEJA F.J., FLORES A. "Hardness". In : *Properties and Behavior of Polymers Vol. 1*. Hoboken, New Jersey: ed. Wiley, 2011, p. 566-578.
- [BAR00] BARSZCZEWSKA-RYBAREKA I., GIBASA M., KURCOKB M. Evaluation of the network parameter in aliphatic poly(urethane dimethacrylate)s by dynamic thermal analysis. *Polymer*, 2000, vol. 41, pp. 3129-3135.
- [BAR09] BARSZCZEWSKA-RYBAREKA I., Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dental Materials*, 2009, vol. 45, pp.1082-1089.

- [BAR13] BARSZCZEWSKA-RYBAREK I. A new approach to morphology studies on diacrylate polymer networks using X-ray powder diffraction. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, vol. 214, pp. 1019-1026.
- [BAR98] BARBEAU P. Etude de la structure et des propriétés de réseaux polyuréthane acrylate photopolymérisés. Thèse Matériaux Macromoléculaires et Composites. Lyon : INSA de Lyon, 1998, 292 p.
- [BAR99] BARBEAU P., GERARD J. F., MAGNY B. et al. Morphological analysis of photocured polyurethane acrylate networks. Correlation with viscoelastic properties. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1999, vol. 37, pp. 919–937.
- [BAU03] BAUER F., GLÄSEL H.-J., DECKER U. et al. Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance. *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 47, pp. 147–153.
- [BAU05] BAUER F., MEHNERT R. UV Curable acrylate nanocomposites: properties and applications. *Journal of Polymer Research*, 2005, vol. 12, pp. 483–491.
- [BAU07a] BAUER F., FLYUNT R., CZIHAL K. et al. UV curing of nanoparticle reinforced acrylates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, vol. 265, pp. 87–91.
- [BAU07b] BAUER F., FLYUNT R., CZIHAL K. et al. UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles. *Progress in Organic Coatings*, 2007, vol. 60, pp. 121–126.
- [BAU09] BAUER F., DECKER U., CZIHAL K. et al. UV curing and matting of acrylate nanocomposite coatings by 172 nm excimer irradiation. *Progress in Organic Coatings*, 2009, vol. 64, pp. 474–481.
- [BAU10] BAUER F., DECKER U., NAUMOV S. et al. UV curing and matting of acrylate nanocomposite coatings by 172 nm excimer irradiation, Part 2. *Progress in Organic Coatings*, 2010, vol. 69, pp. 287-293.
- [BAU11] BAUTISTA Y., GONZALES J., GILABERT J. et al. Correlation between the wear resistance, and the scratch resistance, for nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2011, vol. 70, pp. 178-185.

- [BAY13] BAYOU S., MOUZALI M., ALOUI F. et al. Simulation of conversion profiles inside a thick dental material photopolymerized in the presence of nanofillers. *Polymer Journal*, 2013, vol. 45, pp. 863-870.
- [BEI13] BEIGI S., YEGANEH H., ATAI M. Evaluation of fracture toughness and mechanical properties of ternary thiol-ene-methacrylate systems as resin matrix for dental restorative composites. *Dental Materials*, 2013, vol. 29, pp. 777-787.
- [BEL10] BELON C., ALLONAS X., CROUTXE-BARGHORN C. et al. Overcoming the oxygen inhibition in the photopolymerization of acrylates: a study of the beneficial effect of triphenylphosphine. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2010, vol. 48, pp. 2462-2469.
- [BET] BETA ANALYTIC. La norme ASTM D6866 relative à l'analyse du contenu biosourcé. [en ligne]. Disponible sur :
<<http://www.betalabservices.com/francais/biosources/astm-d6866.html>>. (consulté le 11 juin 2013).
- [BOT04] BOTELLA SACCO A., Suivi in situ de la photopolymérisation UV de réseaux diméthacrylate/vinyl épais. Etude des transitions structurales. Simulation des expériences et application aux matériaux composites. Thèse Matériaux Macromoléculaires et Composites. Lyon : INSA de Lyon, 2004, 187 p.
- [BOU] BOURG V., CHIVRAC F., BERTHE V. Bioplastic innovation. Blog dedicated to bioplastic market and fundamental research intelligence (English and French) [en ligne]. Disponible sur : <<http://bioplastic-innovation.com/>> (consulté le 16 mai 2013).
- [BOW08] BOWMAN C.N., KLOXIN C.J. Toward an enhanced understanding and implementation of photopolymerization reactions. *AIChE Journal*, 2008, vol. 54, n° 11, pp.2775-2795.
- [BRI03] BRISCOE B.J., SINHA S.K. Scratch resistance and localised damage characteristics of polymer surfaces – a review. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2003, vol. 34, n°10/11, pp. 989-1002.
- [BRI96a] BRISCOE B.J., EVANS P.D., PELILLO E. et al. Scratching maps for polymers. *Wear*, 1996, vol. 200, pp. 137-147.

- [BRI96b] BRISCOE B.J., PELILLO E., SINHA S.K. Scratch hardness and deformation maps for polycarbonate and polyethylene. *Polymer Engineering Science*, 1996, vol. 36, n°24, p. 2996-3005.
- [BRI96c] BRISCOE B.J., EVANS P.D., BISWAS S.K. et al. The hardness of poly(methylmethacrylate). *Tribology International*, 1996, vol. 29, n°2, p. 93-104.
- [BUL91] BULL S.J. Failure modes in scratch adhesion testing. *Surface and Coating Technology*, 1991, vol. 50, pp. 25-32.
- [CAI06] CAI Y., JESSOP J.L.P. Decreased oxygen inhibition in photopolymerized acrylate/epoxide hybrid polymer coatings as demonstrated by Raman spectroscopy. *Polymer*, 2006, vol. 47, pp. 6560-6566.
- [CAR11] CARO J., CUADRADO N., GONZALEZ I. et al. Microscratch resistance of ophthalmic coatings on organic lenses. *Surface and Coatings Technology*, 2001, vol. 205, pp. 5040-5052.
- [CAS07] CASTELL P., WOUTERS M., FISCHER H. et al. Kinetic studies of a UV-curable powder coating using photo-DSC, real-time FTIR and rheology. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2007, vol. 4, n°4, pp. 411-423.
- [CAY02] CAYTON R.H., BROTZMANN R.W. Jr. Nanocomposite coatings – applications and properties, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2002, vol. 703, pp.317-322.
- [CAY11] CAYTON R.H., FARNING A., MURRAY P.G. et al. Scratch resistant UV-cured coatings containing nano- and sub-micron aluminium oxide additives. *Coatings Technology*, 2011, vol. 5, pp. 34-39.
- [CHE11] CHEN Z., WU J.F., FERNANDO S. et al. Soy-based, high biorenewable content UV curable coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2011, vol. 71, pp. 98-109.
- [CHO05a] CHO J.-D., KIM Y.-B., JU H.-T. et al. The effects of silica nanoparticles on the photocuring behaviors of UV-curable polyester acrylate-based coating systems. *Macromolecular Research*, 2005, vol. 13, n°4, pp. 362-365.

- [CHO05b] CHO J.-D., JU H.-T., HONG J.-W. Photocuring kinetics of UV-initiated free-radical photopolymerizations with and without silica nanoparticles. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2005, vol. 43, pp. 658-670.
- [COO03] COOK W. D., FORSYTHE J. S., IRAWATI N. et al. Cure kinetics and thermomechanical properties of thermally stable photopolymerized dimethacrylates. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, vol. 90, pp. 3753-3766.
- [COO93] COOK W.D. Photopolymerization kinetics of oligo(ethylene oxide) and oligo-(methylene) oxide dimethacrylates. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, 1993, vol. 31, pp. 1053-1067.
- [COU13] COURTECUISSÉ F., CERÉZO J., CROUTXE-BARGHORN C. et al. Depth characterization by confocal Raman microscopy of oxygen inhibition in free radical photopolymerization of acrylates: contribution of the thiol chemistry. *Journal of Polymer Science, Part. A: Polymer Chemistry*, 2013, vol. 51, pp. 635-643.
- [CSM02] CSM Instruments. Overview of mechanical testing standards. *Applications Bulletin*, n°18, septembre 2002 [en ligne]. Disponible sur: http://www.csm-instruments.com/en/webfm_send/42 (consulté le 05/03/2013).
- [DAI91] DAI J., GAO X., JIANG G. Studies of structure and properties of photocrosslinked polyurethane acrylates. *Die Makromolekulare Chemie*, 1991, vol. 192, pp. 177-184.
- [DAS09] DASARI A., YU Z.-Z., MAI Y.-W. Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2009, vol. 63, pp. 31-80.
- [DEC02] DECKER C. Kinetic study and new applications of UV radiation curing. *Macromolecular Rapid Communications*, 2002, vol. 23, pp. 1067-1093.
- [DEC04] DECKER C., MASSON F., SCHWALM R. Weathering resistance of waterbased UV-cured polyurethane-acrylate coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, vol. 83, pp. 309-320.
- [DEC88] DECKER C., MOUSSA K. A new method for monitoring ultra-fast photopolymerization by real-time infra-red (RTIR) spectroscopy. *Die Makromolekulare Chemie*, 1988, vol. 189, pp. 2381-2394.

- [DIC03] DICKENS S.H., STANSBURY J.W., CHOI K.M. et al. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules*, 2003, vol. 36, pp. 6043-6053.
- [DIE97] DIETZ J. E., PEPPAS N.A. Reaction kinetics and chemical changes during the polymerization of multifunctional (meth)acrylates for the production of highly crosslinked polymers used in information storage systems. *Polymer*, 1997, vol. 38, n°15, pp. 3767-3781.
- [DIL13] DILLMAN B.F., KANG N.Y., JESSOP J.L.P. Solventless synthesis and free-radical photopolymerization of a castor oil-based acrylate oligomer. *Polymer*, 2013, vol. 54, pp. 1768-1774.
- [END06] ENDRUWEIT A., JOHNSON M.S., LONG A.C. Curing of composite components by ultraviolet radiation: a review. *Polymer Composites*, 2006, vol. 27, pp. 119-128.
- [ESE11] ESEN D.S., KARASU F., ARSU N. The investigation of photoinitiated polymerization of multifunctional acrylates with TX-BT by photo-DSC and RT-FTIR. *Progress in Organic Coatings*, 2011, vol. 70, pp. 102-107.
- [FAU11] FAUCONET M. Method for producing bioresourced acrylic acid from glycerol. Brevet WO2001/010035 A1. 27 janvier 2011.
- [FER13] FERTIER L., KOLEILAT H., STEMMELLEN M. et al. The use of renewable feedstock in UV-curable materials – A new age for polymers and green chemistry. *Progress in Polymer Science*, 2013, vol. 38, n° 6, pp. 932-962.
- [FIN65] FINK-JENSEN P. Hardness testing of organic coatings. *Pure Applied Chemistry*, 1965, vol. 10, n°3, pp. 240-292.
- [FOU12a] FOUASSIER J.-P., LALEVEE J., "Efficiency of a Photopolymerization Reaction" in: *Photoinitiators for Polymer Synthesis*. Germany : Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012, p. 112-113.
- [FOU12b] FOUASSIER J.-P., LALEVEE J., "Light sources" in: *Photoinitiators for Polymer Synthesis*. Germany : Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012, p. 11-20.
- [FRA67] FRANK F.C., LAWN F.R.S., LAWN B.R. On the theory of Hertzian fracture. *Proceedings of the Royal Society, A*, 1967, vol. 299, pp. 291-306.

- [GEI10] GEISER V. Low-Stress UV-Curable Hyperbranched Polymer Nanocomposites for High-Precision Devices. Thèse Science et Génie des Matériaux. Lausanne : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010, 211p.
- [GLA00] GLÄSEL H.-J., BAUER F., ERNST H. et al. Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, 2^a Characterization of radiation-cured polymeric nanocomposites. Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, vol. 201, pp. 2765–2770.
- [GOK02] GOKARN R.R., SELIFONOVA O.V., JESSEN H. et al. 3-hydroxypropionic acid and other organic compounds. Brevet WO 02/42418 A2. 30 mai 2002.
- [GRO08] GROENEWOLT M. Highly scratch resistant coatings for automotive applications. Progress in Organic Coatings, 2008, vol. 61, pp. 106-109.
- [HAL08] HALARY J.-L., LAUPRETRE F., MONNERIE L., "Les comportements anélastiques et viscoplastiques" in : Mécanique des matériaux polymères. France : Belin, collection Echelles, 2008, p. 94-101.
- [HON05] HONG L.-Y., CHO Y.S., KIM D.P. Effect of component ratios on the performance of UV curing organic/inorganic coating. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2005, vol. 11, n°2, pp. 275-279.
- [HUA13] HUANG Y., PANG L., WANG H. et al. Synthesis and properties of UV-curable tung oil based resins *via* modification of Diels-Alder reaction, nonisocyanate polyurethane and acrylates. Progress in Organic Coatings, 2013, vol. 76, pp. 654-661.
- [JAR03] JARDRET V., MOREL P. Viscoelastic effects on the scratch resistance of polymers: relationship between mechanical properties and scratch properties at various temperatures. Progress in Organic Coatings, 2003, vol. 48, pp. 322–331.
- [JIA09] JIAN Z., YONG H., MING X. et al. Preparation and properties of dual-cure polyurethane acrylate. Progress in Organic Coatings, 2009, vol. 66, pp. 35–39.

- [KAN98] KANNURPATTI A.R., ANSETH J.W., BOWMAN C.N. A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by photopolymerizations of multifunctional (meth)acrylates. *Polymer*, 1998, vol. 39, n°12, pp. 2507-2513.
- [KAR08] KARDAR P., EBRAHIMI M., BASTANI S. Study of the effect of nano-alumina particles on physical-mechanical properties of UV cured epoxy acrylate via nano-indentation. *Progress in Organic Coatings*, 2008, vol. 62, pp. 321-325.
- [KEL04] KELLER L., DECKER C., ZAHOUILY K. et al. Synthesis of polymer nanocomposites by UV-curing of organoclay-acrylic resins. *Polymer*, 2004, vol. 45, pp. 7437-7447.
- [KHO01] KHOT S.N., LASCALA J.J., CAN E. et al. Development and application of triglyceride-based polymers composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 82, 703-723.
- [KIM10] KIM W.-S., PARK K.-S., NAM J.-H. et al. Fast cure kinetics and UV-curable resin for UV nano-imprint lithography: phenomenological model determination based on differential photo-calorimetry results. *Thermochimica Acta*, 2010, vol. 498, pp. 117-123.
- [KIM92] KIM H.D., KANG S.G., HA C.S. Properties of UV-curable polyurethane acrylates for primary optical fiber coating. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, vol. 46, pp. 1339-1351.
- [KIM96] KIM B.K., LEE K.H., KIM H.D. Preparation and Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylates. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, vol. 60, pp. 799-805.
- [KIP00] KIP B.J., BERGHMANS T., PALMEN P. et al. On the use of recent developments in vibrational spectroscopic instrumentation in an industrial environment: quicker, smaller and more robust. *Vibrational Spectroscopy*, 2000, vol. 24, pp. 75-92.
- [KLO89] KLOOSTERBOER J.G. Network formation by chain crosslinking photopolymerization and some applications in electronics. *Makromolekulare Chemie, Makromolekular Symposia*, 1989, vol. 24, n°1, pp. 223-230.

- [KOS82] KOSHIBA M., HWANG K.K.S., FOLEY S.K. et al. Properties of ultra-violet curable polyurethane acrylates. *Journal of Materials Science*, 1982, vol. 17, pp. 1447-1458.
- [KRO10] KRONGAUZ V.V. Crosslink density dependence of polymer degradation kinetics: photocrosslinked acrylates. *Thermochimica Acta*, 2010, vol. 503-504, pp. 70-84.
- [KRU03] KRUPIČKA A., JOHANSSON M., HULT A. Use and interpretation of scratch tests on ductile polymer coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2008, vol. 46, pp. 32-48.
- [KRZ10a] KRZEMINSKI M., MOLINARI M., TROYON M. et al. Characterization by atomic force microscopy of the nanoheterogeneities produced by the radiation-induced cross-linking polymerization of aromatic diacrylates. *Macromolecules*, 2010, vol. 43, pp. 8121-8127.
- [KRZ10b] KRZEMINSKI M., MOLINARI M., TROYON M. et al. Calorimetric characterization of the heterogeneities produced by the radiation-induced cross-linking polymerization of aromatic diacrylates. *Macromolecules*, 2010, vol. 43, pp. 3757-3763.
- [KRZ13] KRZEMINSKI M., MOLINARI M., DEFOORT B. et al. Nanoscale heterogeneities in radiation-cured diacrylate networks: weakness or asset? *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, vol. 84, pp. 79-84
- [LAN08] LANDRY V., RIEDL B., BLANCHET P. Alumina and zirconia acrylate nanocomposites coatings for wood flooring: photocalorimetric characterization. *Progress in Organic Coatings*, 2008, vol. 61, pp. 76-82.
- [LAW67] LAWN B.R. Partial cone crack formation in a brittle material loaded with a sliding spherical indenter. *Proceedings of the Royal Society, A*, 1967, vol. 299, pp. 307-316.
- [LEC97] LECAMP L., YOUSSEF B., BRUNEL C. et al. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity. *Polymer*, 1997, vol. 38, n°25, pp. 6089-6096.
- [LEU88] LEU H.J., SCATTERGOOD R.O. Sliding contact fracture on glass and silicone. *Journal of Materials Science*, 1988, vol. 23, pp. 3006-3014.

- [LIN84] LIN S.B., TSAY S.Y., SPECKHARD T.A. et al. Properties of UV-cured polyurethane acrylates: effect of polyol type and molecular weight. *Chemical Engineering Communications*, 1984, vol. 30, pp. 251-273.
- [LOR06] LÖRINCZOVÁ I., DECKER C. Scratch resistance of UV-cured acrylic clearcoats. *Surface Coatings International, Part B: Coatings Transactions*, 2006, vol. 89, n°2, pp. 133-143.
- [LU01] LU H., LOVELL L.G. BOWMAN C. Exploiting the heterogeneity of cross-linked photopolymers to create high-Tg polymers from polymerizations performed at ambient conditions. *Macromolecules*, 2001, vol. 34, pp. 8021-8025.
- [LUC08] LUCAS T. Des matériaux qui s'auto-réparent. *L'Usine Nouvelle*, 2008, n° 3112. Disponible sur : <http://www.usinenouvelle.com/article/des-materiaux-qui-s-auto-reparent.N62599> (consulté le 22 mai 2013).
- [LV09] LV S., ZHOU W., MIAO H. et al. Preparation and properties of polymer/LDH nanocomposite used for UV curing coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2009, vol. 65, pp. 450-456.
- [MAT01] MATSUNAGA M., MATSUSHIMA Y., OHTANI H. et al. Optimization of conditions for detailed compositional analysis of acrylic oligomers by supercritical fluid chromatography with temperature programming or modifier gradient technique. *Analytical Sciences*, 2001, vol. 17, pp. 1295-1299.
- [MAU06] MAUGUIÈRE-GUYONNET F., BURGET D., FOUASSIER J.P. Photopolymerization of wood coatings under visible lights. *Progress in Organic Coatings*, 2006, vol. 57, pp. 23-32.
- [MIS09] MISHRA R. S., MISHRA A.K., RAJU K.V.S.N. Synthesis and property study of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate/ZnO hybrid coatings. *European Polymer Journal*, 2009, vol. 45, pp. 960-966.
- [MOH11] MOHAMADPOUR S., POURABBAS B., FABBRI P. Anti-scratch and adhesion properties of photo-curable polymer/clay nanocomposite coatings based on methacrylate monomers. *Scientia Iranica, Transactions F: Nanotechnology*, 2011, vol. 18, pp. 765-771.
- [MOO12] MOON J.-I., LEE Y.-H., KIM H.-J. Synthesis and characterization of acrylic-grafted polyester coatings for automotive pre-coated metal. *Progress in Organic Coatings*, 2012, vol. 75, pp. 162-169.

- [MOS09] MOSIEWICKI M.A., CASADO U., MARCOVICH N.E. et al. Polyurethanes from tung oil : polymer characterization and composites. *Polymer Engineering and Science*, 2009, vol. 49, pp. 685-692.
- [NAB94] NABETH B. Relations entre la structure et les propriétés de polyuréthanes et polyuréthanes acrylates. Application vernis : protection et impression des cartes à puces. Thèse Matériaux Macromoléculaires et Composites. Lyon : INSA de Lyon, 1998, 274 p.
- [NAB96a] NABETH B., GÉRARD J.F., PASCAULT J.P. Dynamic mechanical properties of UV-curable polyurethane acrylate with various reactive diluents. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, vol. 60, pp. 2113-2123.
- [NAB96b] NABETH B., PASCAULT J.P., DUSEK K. Concept of hard clusters in the interpretation of thermal and mechanical properties of polyurethane and polyurethane acrylate networks. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1996, vol. 34, pp. 1031-1054.
- [NOH12] NOH S.M., LEE J.W., NAM J.H. et al. Dual-curing behavior and scratch characteristics of hydroxyl functionalized urethane methacrylate oligomer for automotive clearcoats. *Progress in Organic Coatings*, 2012, vol. 74, pp. 257– 269.
- [NOV] Novozymes. Cargill and Novozymes to enable production of acrylic acid via 3HPA from renewable raw materials [en ligne]. Disponible sur : <<http://www.novozymes.com/en/news/news-archive/Pages/44469.aspx>> (consulté le 09.05.2013).
- [PAL07] PALANISAMY A., RAO B.S. Photo-DSC and dynamic mechanical studies on UV curable compositions containing diacrylate of ricinoleic acid amide derived from castor oil. *Progress in Organic Coatings*, 2007, vol. 60, pp. 161-169.
- [PAS02] PASCAULT J.P., SAUTEREAU H., VERDU J. et al. Glass transition and transformation diagrams. In: *Thermosetting polymers*. USA: Marcel Dekker, 2002, p. 119-145.
- [PAS90] PASCAULT J.P., WILLIAMS R.J.J. Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1990, vol. 28, pp. 85-95.

- [PAT08] PATEL K.I., PARMAR R.J., PARMAR J.S. Novel binder system for ultraviolet-curable coatings based on tobacco seed (*Nicotiana rustica*) oil derivatives as a renewable resource. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 107, pp. 71-81.
- [PIE04] PIETSCHMANN N., STENGEL K. Nicht nur für Vegetarier: UV-härtende und High-Solids-Bindemittel auf Pflanzenölbasis. *Farbe und Lack*, 2004, vol. 110, pp. 29-33.
- [PHA98] PHARR G.M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Material Science and Engineering: A*, 1998, vol. 253, pp. 151-159.
- [POZ07] POZOS VAZQUEZ C., Etude de la synthèse, de la polymérisation et de la caractérisation de nouvelles formulations photoréticulables sans photoamorceur », Thèse Chimie des matériaux, Montpellier : Université de Montpellier II, 2007, 191 p.
- [PRI83] PRIOLA A., RENZI F., CESCA S. Structure-property relationships for radiation curable coatings. *Journal of Coatings technology*, 1983, vol. 55, n°703, pp. 63-73.
- [PYN13] PYNAERT R., BUGUET J., CROUTXE-BARGHORN C. et al. Effect of reactive oxygen species on the kinetics of free radical photopolymerization. *Polymer Chemistry*, 2013, vol. 4, pp. 2475-24793.
- [RAO08] RAO B.S., PALANISAMY A. Synthesis, photo-curing and viscoelastic properties of triacrylate compositions based on ricinoleic acid amide derived from castor oil. *Progress in Organic Coatings*, 2008, vol. 63, pp. 416-423.
- [RAO10] RAO B.S., PALANISAMY A. Photocuring and thermomechanical properties of multifunctional amide acrylate compositions derived from castor oil. *Progress in Organic Coatings*, 2010, vol. 67, pp. 6-11.
- [REN13] RENGASAMY S., MANNARI V. Development of soy-based UV-curable acrylate oligomers and study of their film properties. *Progress in Organic Coatings*, 2013, vol. 76, pp. 78-85.
- [ROC03] ROCHE S., PAVAN S., LOUBET J-L. et al. Influence of the substrate characteristics on the scratch and indentation properties of UV-cured clearcoats. *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 47, pp. 37-48.

- [ROS03] ROSCHER C. Tiny particules, huge effect – Radiation curable silica nanocomposites for scratch and abrasion resistant coatings. *European Coatings journal*, avril 2003, pp.139-142.
- [RUN10] RUNDLÖF T., MATHIASSEN M., BEKIROGLU S. et al. Survey and qualification of internal standards for quantification by ^1H NMR spectroscopy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2010, vol. 52, pp. 645-651.
- [SAD11] SADEJ-BAJERLAIN M., GOJZEWSKI H., ANDRZEJEWSKA E. Monomer/modified nanosilica systems: photopolymerization kinetics and composite characterization. *Polymer*, 2011, vol. 52, pp. 1495-1503.
- [SAL09] SALLEH N.G.N., YHAYA M. F., HASSAN A. et al. Development of scratch and abrasion-resistant coating materials based on nanoparticles, cured by radiation. *International Journal of Polymeric Materials*, 2009, vol. 58, pp. 422-451.
- [SAN05] SANGERMANO M., MALUCELLI G. AMERIO E. et al. Photopolymerization of epoxy coatings containing silica nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 2005, vol. 54, pp. 134-138.
- [SAN08] SANGERMANO M., VOIT B., SORDO F. et al. High refractive index transparent coatings obtained via UV/thermal dual-cure process. *Polymer*, 2008, vol. 49, pp. 2018-2022.
- [SAT80] SATO K. The hardness of coating films. *Progress in Organic Coatings*, 1980, vol. 8, pp. 1-18.
- [SCH05] SCHERZER T., MÜLLER S., MEHNERT R. et al. In-line monitoring of the conversion in photopolymerized acrylate coatings on polymer foils using NIR spectroscopy. *Polymer*, 2005, vol. 46, pp. 7072–7081.
- [SCH97] SCHWALM R., HÄUSSLING L., REICH W. et al. Tuning the mechanical properties of UV coatings towards hard and flexible systems. *Progress in Organic Coatings*, 1997, vol. 32, pp. 191–196.
- [SCO02] SCOTT T.F., COOK W.D., FORSYTHE J.S. Photo-DSC cure kinetics of vinyl ester resins. I. Influence of temperature. *Polymer*, 2002, vol. 43, pp. 5839-5845.
- [SEO10] SEO J., JANG E-S., SONG J-H. et al. Preparation and properties of poly(urethane acrylate) films for ultraviolet-curable coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 118, pp. 2454-2460.

- [SEU10] SEUBERT C., NICHOLS M., HENDERSON K. et al. The effect of weathering and thermal treatment on the scratch recovery characteristics of clearcoats. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2010, vol. 7, n°2, pp. 159-166.
- [SIN06] SINHA S.K., LIM D.B.J. Effects of normal load on single-pass scratching of polymer surfaces. *Wear*, 2006, vol. 260, pp. 751-765.
- [SOL02] SOLOUKHIN V.A., POSTHUMUS W., BROKKEN-ZIJP J.C.M. et al. Mechanical properties of silica-(meth)acrylate hybrid coatings on polycarbonate substrate. *Polymer*, 2002, vol. 43, pp. 6169-6181.
- [SOT11] SOTTOS N.R., MOORE J.S. Spot-on healing. *Nature*, 2011, vol. 472, pp. 299-300.
- [SPE85] SPECKHARD T.A., HWANG K.K.S., LIN S.B. et al. Properties of UV-curable polyurethane acrylates: effect of reactive diluent. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, vol. 30, pp. 647-666.
- [STA12] STANZIONE J.F. III, SADLER J.M., LA SCALA J.J. et al. Vanillin-based resin for use in composite application. *Green Chemistry*, 2012, vol. 14, pp. 2346-2352.
- [STO98] STOYE D., FREITAG W. "Acrylic Coatings". In : *Paints, coatings and solvents*. 2nd completely rev. ed. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: Wiley-VHC, 1998, p.37-41.
- [STR08] STRUB H. Photopolymerisation: développements industriels. *L'Actualité Chimique*, 2008, n° 317, pp. 22-24.
- [STR99] STRIVENS T.A. Mechanical properties of paints and coatings. In: LAMBOURNE R., STRIVENS T.A. *Paints and surface coatings. Theory and Practice*. 2nd ed. Cambridge, England : Woodhead Publishing Ltd, 1999, pp. 598-620, T.A. Strivens
- [STU03a] STUDER K., DECKER C., BECK E. et al. Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting : Part I. *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 48, pp. 92-100.
- [STU03b] STUDER K., DECKER C., BECK E. et al. Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II. *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 48, pp. 101-111.

- [SUN05] SUNG L.-P., DRZAL P., VANLANDINGHAM M.R. et al. Metrology for characterizing scratch resistance of polymer coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2005, vol. 2, n°8, pp. 583-589.
- [VOG07] VOGLER M., WIEDENBERG S., MÜEHLBERGER M. Development of a novel, low-viscosity UV-curable polymer system for UV-nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 2007, vol. 84, pp. 984-988.
- [WAN08] WANG F., HU J.Q., TU W.P. Study on microstructure of UV-curable polyurethane acrylate films. *Progress in Organic Coatings*, 2008, vol. 62, pp. 245-250.
- [WEI07] WEI H., SENFYURT A.F., JÖNSSON S. et al. Photopolymerization of ternary thiol-ene/acrylate systems: film and network properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, vol. 45, pp. 822-829.
- [WIL11a] BALTA CALLEJA F.J., FLORES A. "Hardness". In : *Properties and Behavior of Polymers Vol. 1*. Hoboken, New Jersey: ed. Wiley, 2011, p. 566-578.
- [WIL11b] WONG J.S.S., SUE H.-J. "Scratch behavior". In : *Properties and Behavior of Polymers Vol. 2*. Hoboken, New Jersey: ed. Wiley, 2011, pp. 1011-1030.
- [WON11] WONG J.S.S., SUE H.-J. "Scratch behavior". In : *Properties and Behavior of Polymers Vol. 2*. Hoboken, New Jersey: ed. Wiley, 2011, pp. 1011-1030.
- [WOU04] WOUTERS M.E.L., WOLFS D.P., VAN DER LINDE M.C. et al. Transparent UV curable antistatic hybrid coatings on polycarbonate prepared by the sol-gel method. *Progress in Organic Coatings*, 2004, vol. 51, pp. 312-319.
- [XIA01] XIANG C., SUE H.-J., CHU J. et al. Scratch behaviour and material property relationship in polymers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2001, vol. 39, pp. 47-59.
- [XU06] XU X., LIN J., CEN P. Advances in the research and development of acrylic acid production from biomass. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2006, vol. 14, n°4, pp. 419-427.

- [XU09] XU K., ZHOU S., WU L. Effect of highly dispersible zirconia nanoparticles on the properties of UV-curable poly(urethane-acrylate) coatings. *Journal of Materials Science*, 2009, vol. 44, pp. 1613-1621.
- [XU10] XU K., ZHOU S., WU L. Dispersion of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane-functionalized zirconia nanoparticles in UV-curable formulations and properties of their cured coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2010, vol. 67, pp. 302-310.
- [YAG10] YAGCI Y., JOCKUSCH S., TURRO N.J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges and opportunities. *Macromolecules*, 2010, vol. 43, pp. 6245-6260.
- [YAH13] YAHYAEI H., MOHSENI M. Use of nano-indentation and nano-scratch experiments to reveal the mechanical behavior of sol-gel nanocomposite films on polycarbonate. *Tribology International*, 2013, vol. 57, pp. 147-155.
- [YE11] YE S., CRAMER N.B., BOWMAN C.N. Relationship between glass transition temperature and polymerization temperature for cross-linked photopolymers. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, pp. 490-494.
- [YOO01] YOO H.-J., LEE Y.-H, Kwon J.-Y. et al. Comparison of the Properties of UV-cured Polyurethane Acrylates Containing Different Diisocyanates and Low Molecular Weight Diols. *Fibers and Polymers*, 2001, vol. 2, n°3, pp. 122-128.
- [YU93] YU X., GRADY B.P., REINER R.S. et al. Mechanical and thermal properties of UV-curable polyurethane and polyurea acrylates. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, vol. 49, pp. 1943-1955.
- [YUA10] YUAN Y., SHI W. Preparation and properties of exfoliated nanocomposites through intercalated a photoinitiator into LDH interlayer used for UV curing coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2010, vol. 69, pp. 92-99.
- [ZAH04] ZAHOUILY K., DECKER C., KAISERSBERGER E. et al. Real-time UV cure monitoring. *European Coatings Journal*, novembre 2003, pp. 14-18.
- [ZEN07] ZENKIEWICZ M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, vol. 24, n°1, pp. 137-145.

- [ZHA09] ZHANG J., XIAO P., SHI S. et al. Synthesis and photopolymerization kinetics of multifunctional aliphatic urethane acrylates containing the tertiary amine group. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 113, pp. 896-900.
- [ZHA10] ZHANG H., ZHANG H., TANG L. et al. Wear-resistant and transparent acrylate-based coating with highly filled nanosilica particles, *Tribology International*, 2010, vol. 43, pp. 83-91.
- [ZHA11] ZHANG H., ZHANG H., TANG L. et al. Comparative study on the optical, surface mechanical and wear resistant properties of transparent coatings filled with pyrogenic and colloidal silica nanoparticles. *Composites Science and Technology*, 2011, vol. 71, pp. 471-479.

Annexes

A. Analyses des monomères et oligomères

A.I. Analyses ^1H RMN

Nous présentons dans cette partie de l'annexe A les analyses ^1H RMN effectuées pour les monomères et oligomères. Les spectres du proton ont été réalisés sur le spectromètre Bruker Avance III 400 US+ (400Hz) muni de la sonde BBFO+, avec 128 scans, à 300K, dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) deutéré marqué au tétraméthylsilane (TMS). Les spectres ont été analysés avec le logiciel TOP SPIN 2.1. Notons que l'eau présente un singulet vers 3,3ppm et le DMSO un massif vers 2,5ppm.

A.I.1. MPDDA

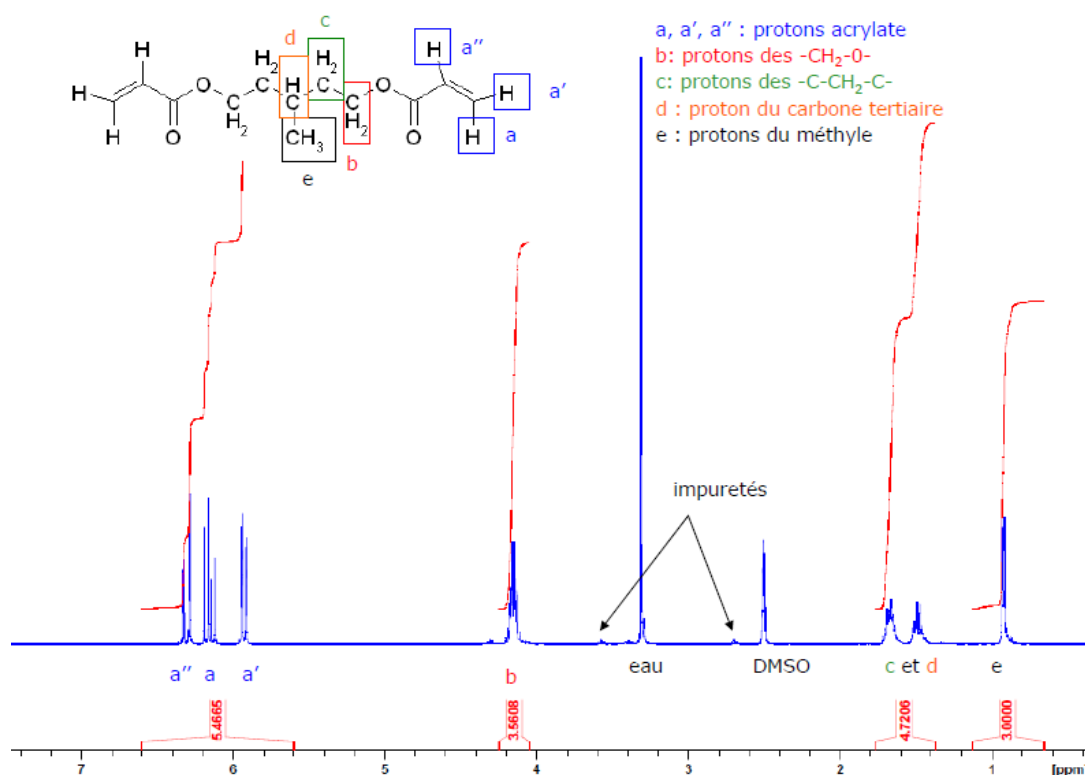


Figure 5-1 : Spectre ^1H RMN du MPDDA (SR341)

Les signaux des protons c et d se chevauchent, c'est pourquoi ils ne peuvent être identifiés et intégrés séparément.

A.I.2. TCDDA

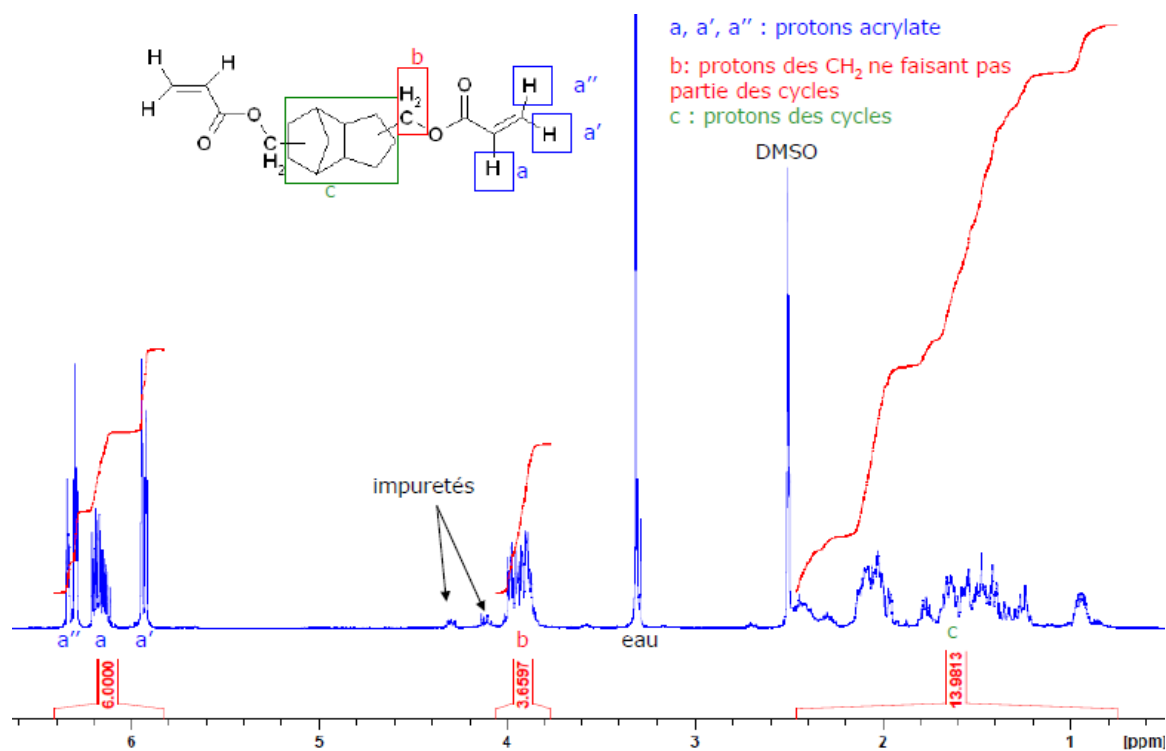


Figure 5-2 : Spectre ¹H RMN du TCDDA (SR833S)

A.I.3. TPGDA

Les signaux des protons d, d', e et f se chevauchent c'est pourquoi nous ne pouvons pas les identifier ni les intégrer séparément. Notons par ailleurs que le signal de l'eau nous empêche de réaliser une intégrale précise.

De la même manière, nous ne pouvons pas intégrer séparément les signaux des protons b, b' et b'' car même si nous pouvons les identifier, ils se chevauchent.

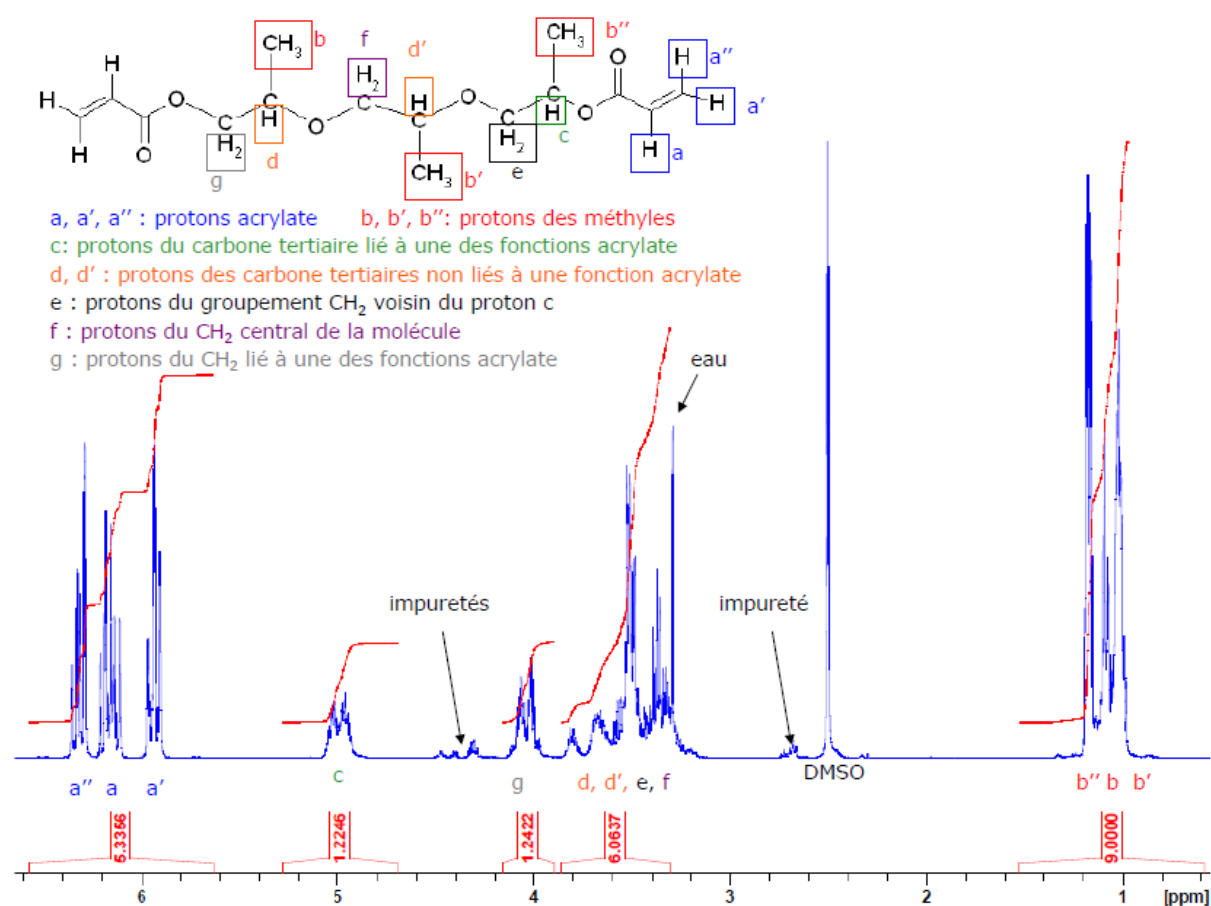


Figure 5-3 : Spectre ¹H RMN du TPGDA (SR306)

A.I.4. Nanocryl® C145

Nous constatons que de nouveaux signaux à 1,7 et 1,9ppm, vers 3,4ppm et à 5,6ppm (signalés par des flèches Figure 5-4), dus à des impuretés ou à la modification de surface des nanoparticules, apparaissent sur le spectre du Nanocryl® C145 en plus de ceux dus au TPGDA.

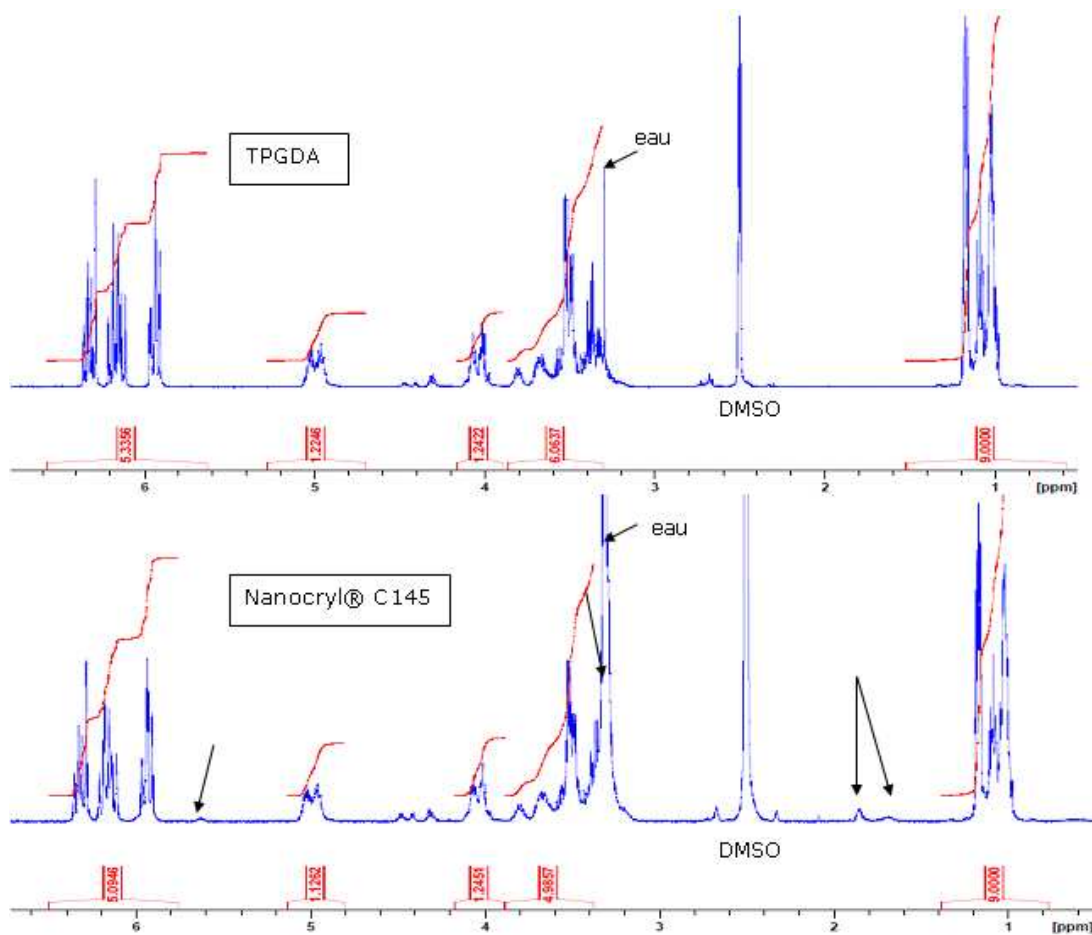


Figure 5-4 : Spectre ¹H RMN du Nanocryl® C145

A.I.5. NanoArc® AL-2260

Sur le spectre du NanoArc® AL-2260, par rapport à celui du TPGDA, nous observons l'apparition de nouveaux signaux à 1,5ppm et vers 3,4ppm (indiqués par des flèches Figure 5-5). Ils peuvent être dus à des impuretés ou à la modification de surface des nanoparticules.

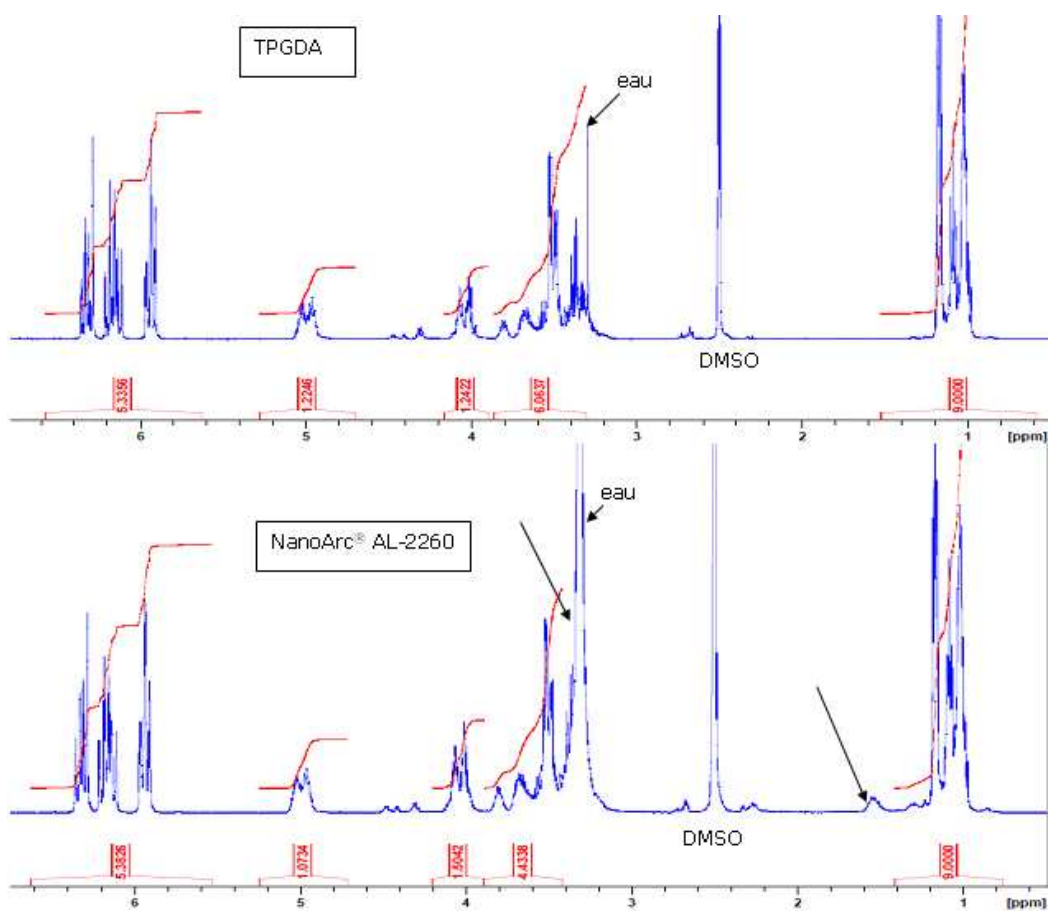


Figure 5-5 : Spectre ¹H RMN du NanoArc® AL-2260

A.I.6. LS2-Zr140-M50

Nous constatons l'apparition de signaux supplémentaires dans le spectre du LS2-Zr140-M50 par rapport à celui du MPDDA ; ils sont situés à 0,9 et 1,0ppm, 1,8ppm, 4,3ppm et 5,6ppm et sont signalés par des flèches Figure 5-6. Nous ne sommes pas en mesure de préciser s'il s'agit d'impuretés ou de signaux dus à la modification de surface de la zircone.

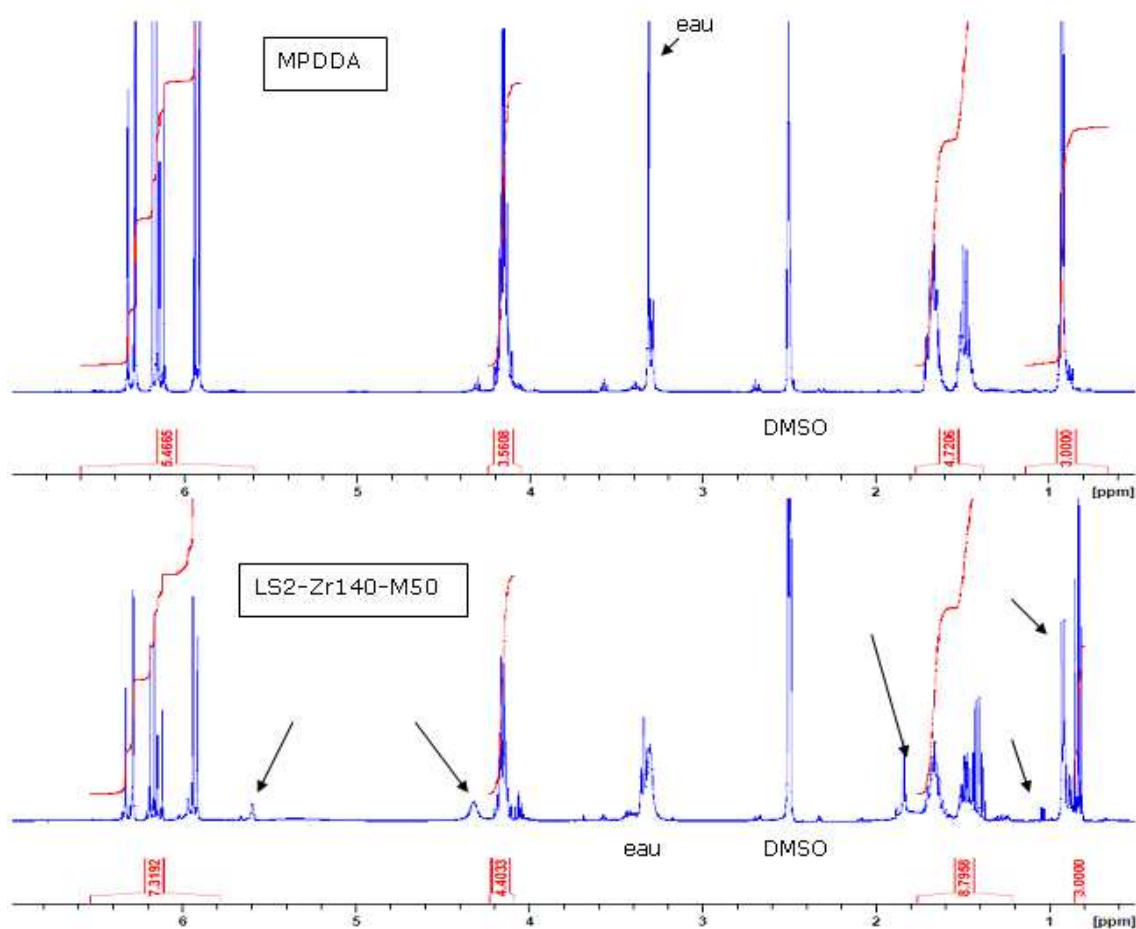


Figure 5-6 : Spectre ^1H RMN du LS2-Zr140-M50

A.I.7. DiPEPHA

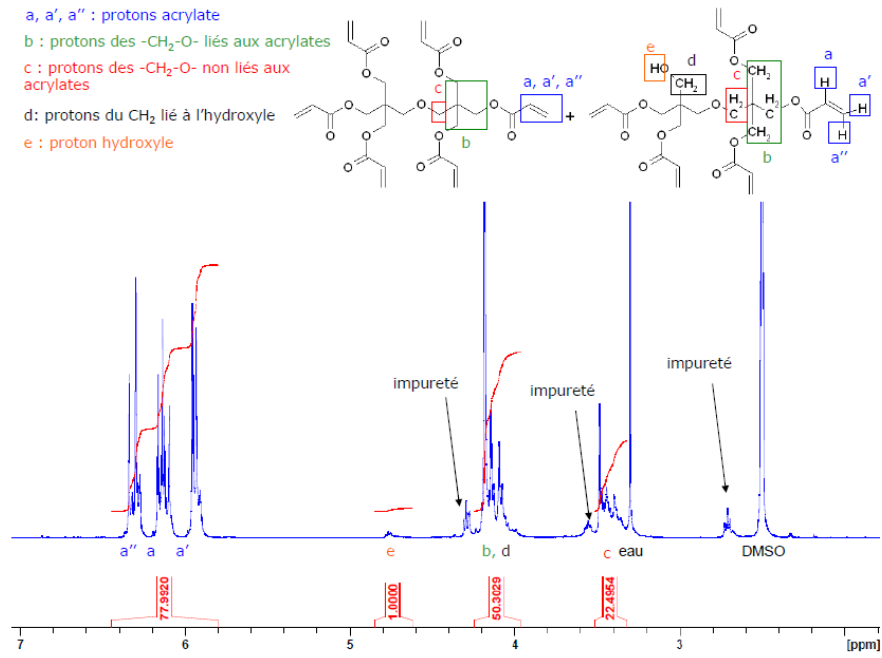


Figure 5-7 : Spectre ¹H RMN du DiPEPHA

A.I.8. PETA

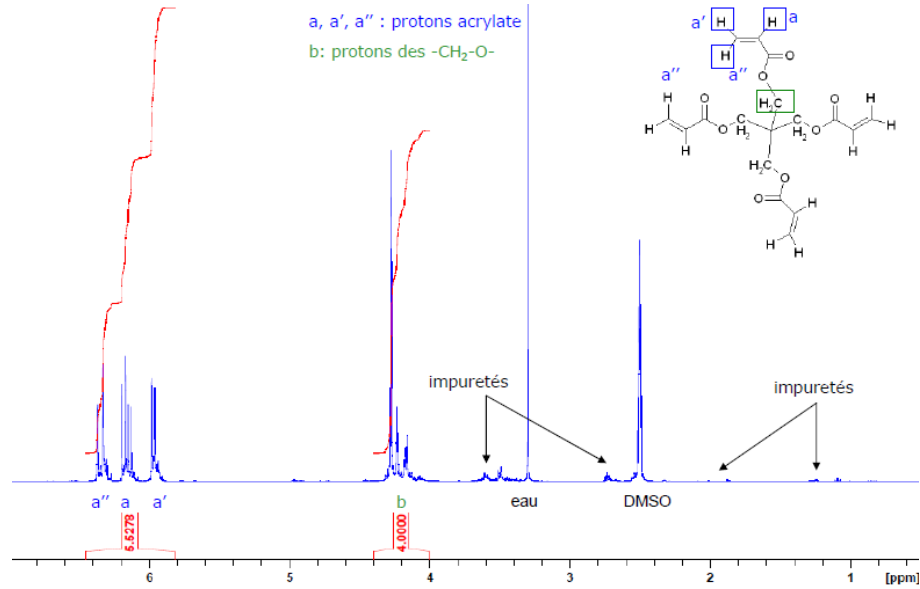


Figure 5-8 : Spectre ¹H RMN du PETA

A.I.9. DDA

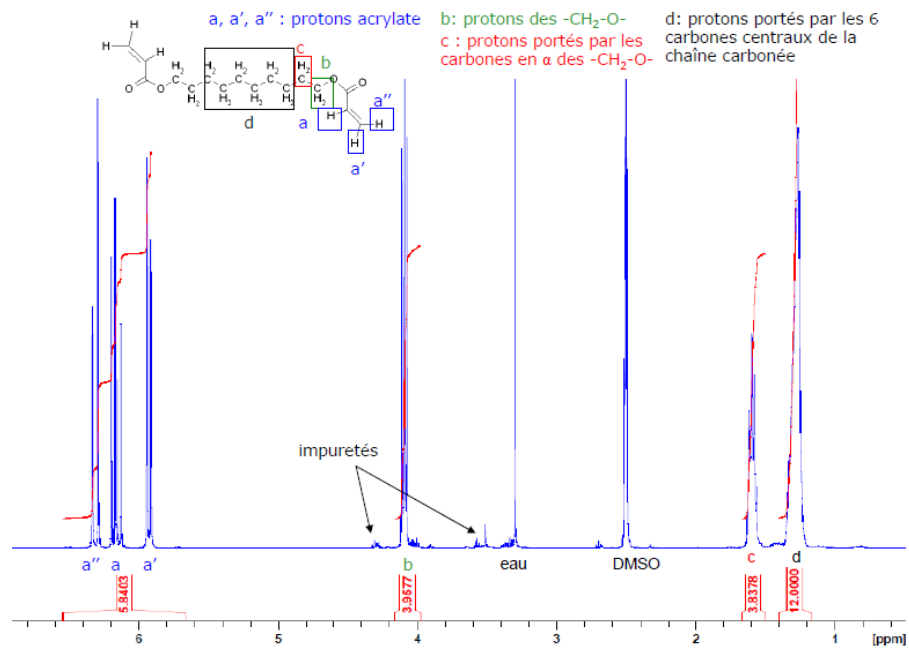


Figure 5-9 : Spectre ¹H RMN du DDA

A.I.10. THFA

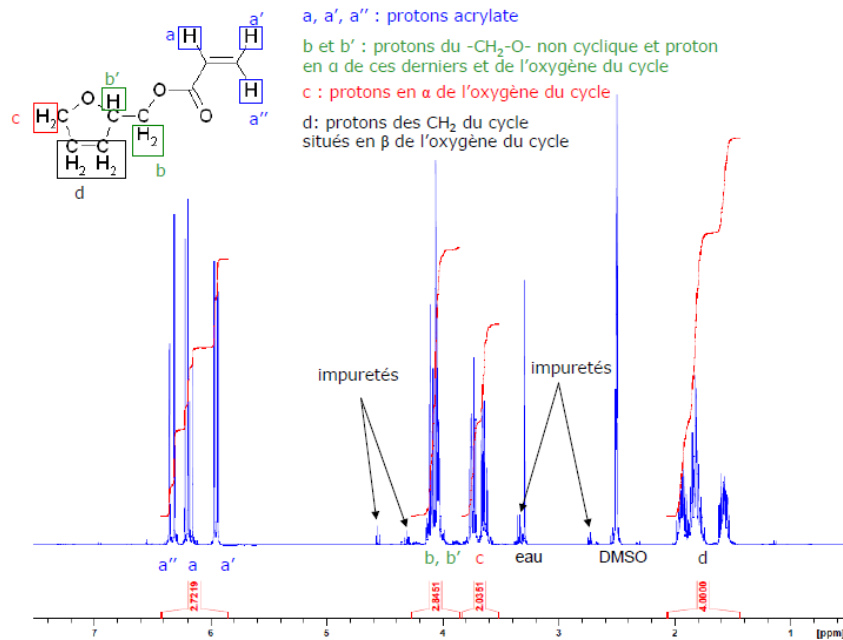


Figure 5-10 : Spectre ¹H RMN du THFA

Les signaux des protons b et b' se chevauchent, c'est pourquoi nous ne pouvons pas clairement les identifier l'un par rapport à l'autre ni les intégrer séparément.

A.I.11. IBOA

La structure de type cyclohexane de l'IBOA est contrainte et ne peut pas s'inverser. Pas conséquent, les protons de type CH₂ portés par cette structure (notés e et f) ne sont pas équivalents ; pour chacun des CH₂, un proton est axial (noté e_a ou f_a) et l'autre est équatorial (noté e_e ou f_e). Les protons équatoriaux sont plus déblindés que les axiaux. Notons par ailleurs que le proton du CH non lié à un atome d'oxygène (noté c) est équatorial. Précisons de plus que la présence d'impuretés conduit à une intégration difficile des signaux des protons méthyliques.

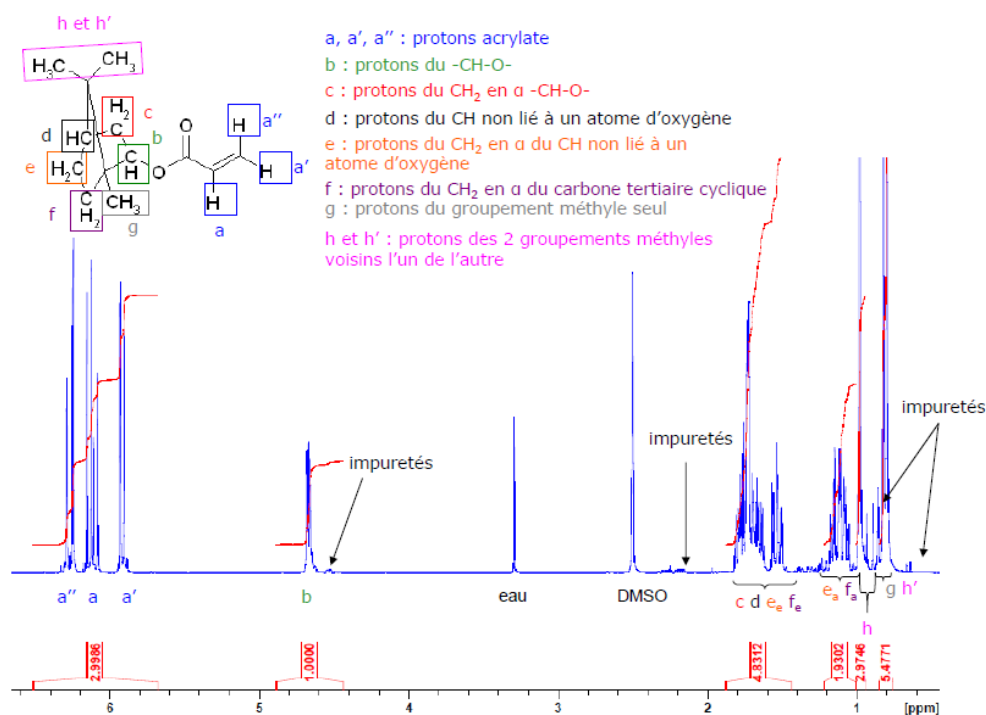


Figure 5-11 : Spectre ¹H RMN de l'IBOA

A.I.12. LA

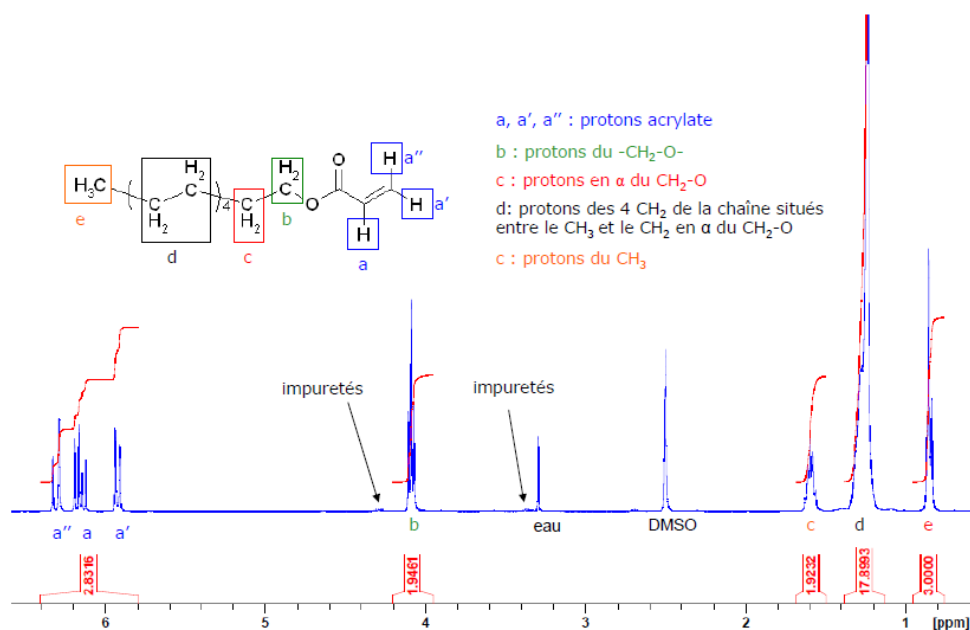


Figure 5-12 : Spectre ¹H RMN du LA

A.II. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les analyses CES ont été réalisées avec un chromatographe Shimadzu LC-20AD muni d'un dégazeur DGU-20A3, d'un four CTO-20A (à 35°C), de colonnes en série styrène-divinylbenzène « petites masses » (Styragel HR 2, HR 1 et HR 0,5) et d'un détecteur d'indice de réfraction RID-10A. L'éluant utilisé est le tétrahydrofurane, à la vitesse d'élution 1mL.min⁻¹.

Sur les chromatogrammes présentés dans cette annexe figure en ordonnée la différence d'indice de réfraction.

A.II.1. Composés acrylate du vernis standard pétro-sourcé

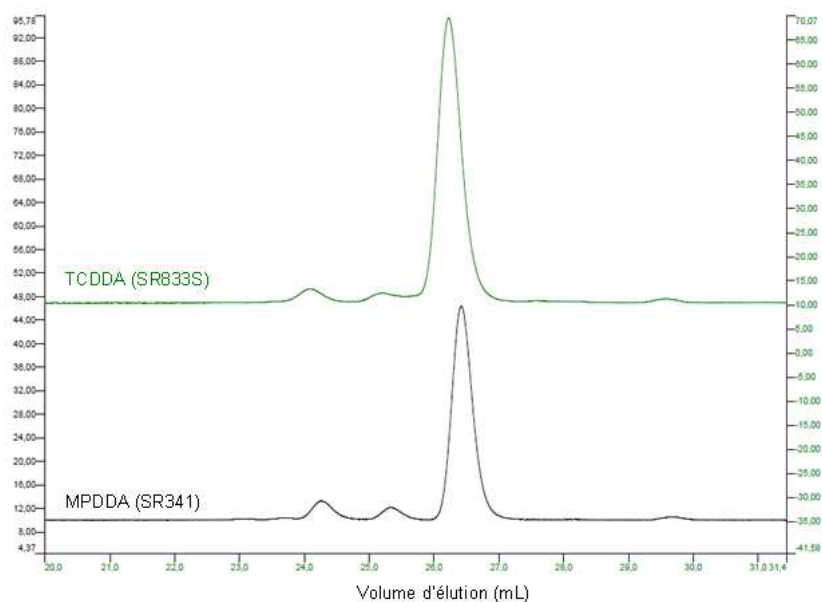


Figure 5-13 : Chromatogrammes des composés acrylate entrant dans la composition du vernis standard pétro-sourcé

A.II.2. Additifs nano-chargés et TPGDA

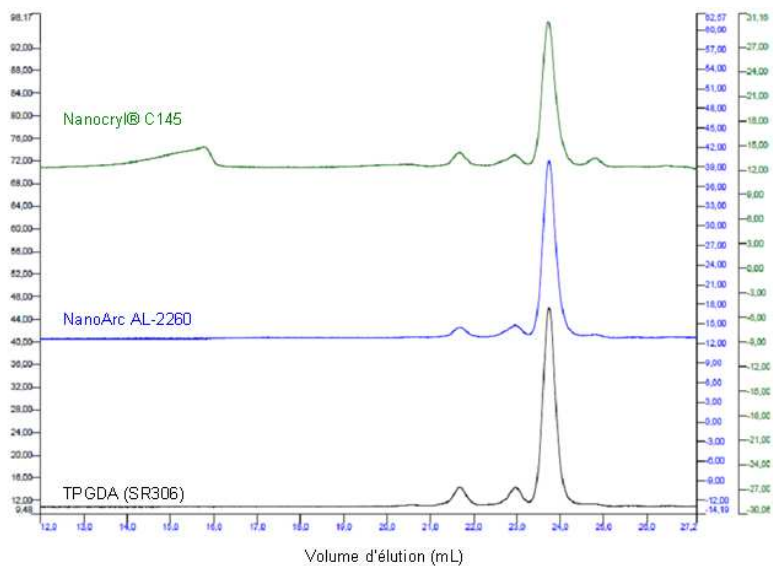


Figure 5-14 : Chromatogrammes du TPGDA et des additifs contenant de la nano-silice et de la nano-alumine

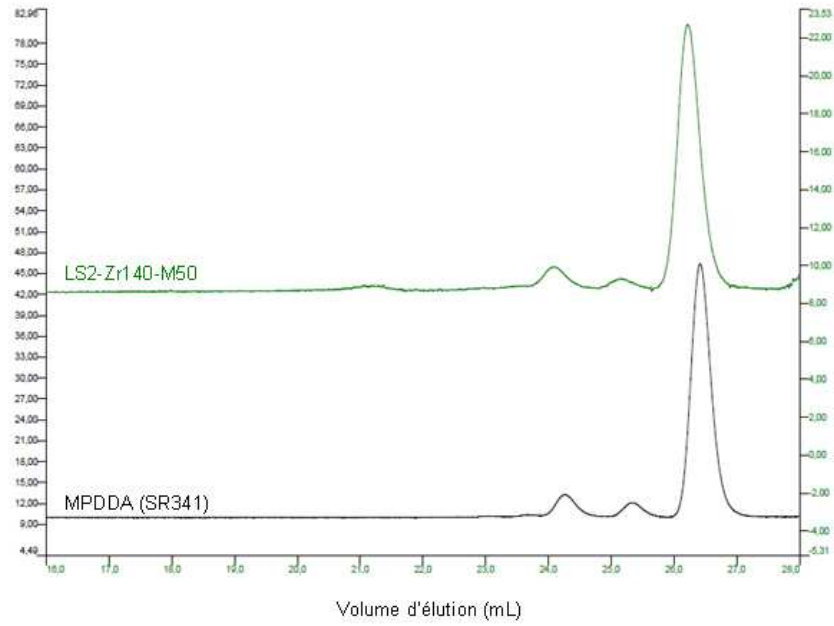


Figure 5-15 : Chromatogrammes du MPDDA et de l'additif contenant de la nano-zircone

A.II.3. Composés acrylate bio-sourcés

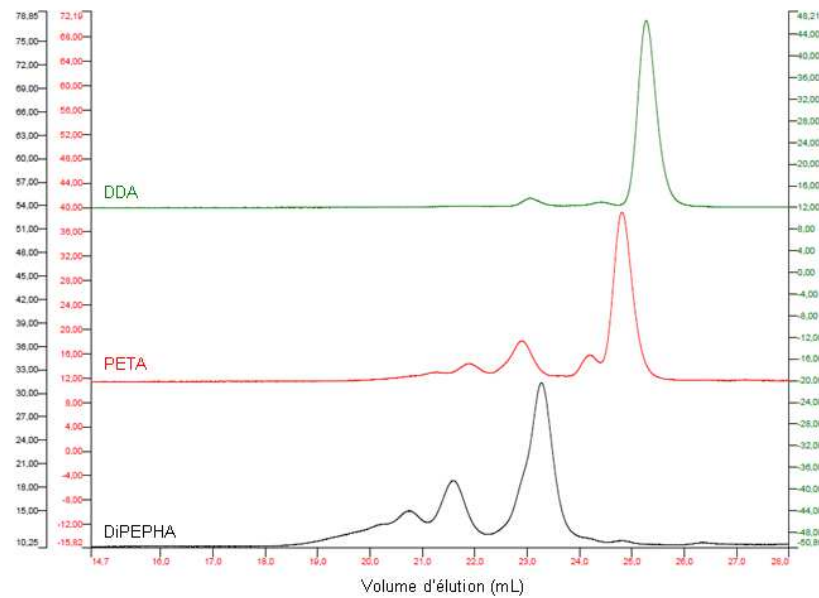


Figure 5-16 : Chromatogrammes des composés multiacrylate bio-sourcés

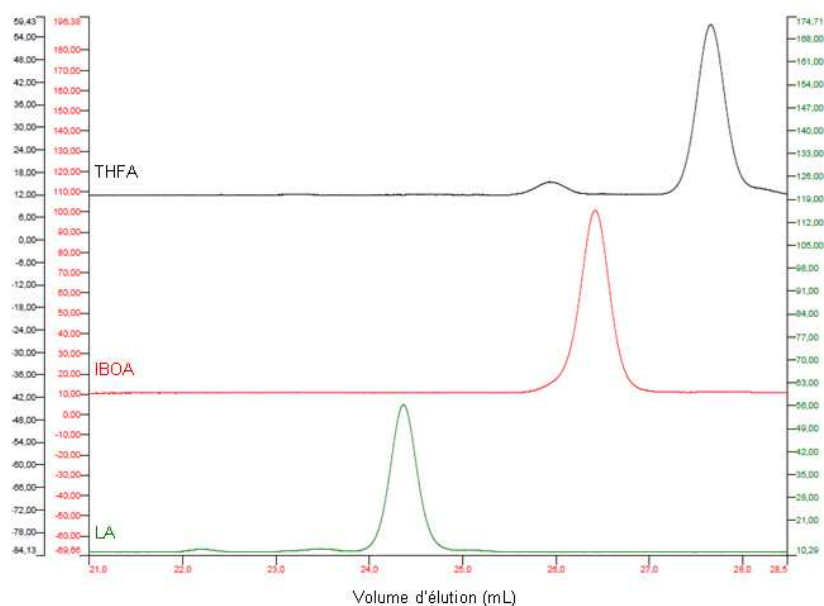


Figure 5-17 : Chromatogrammes des composés monoacrylate bio-sourcés

A.III. Conditions expérimentales en spectrométrie de masse MALDI-TOF

Les analyses ont été réalisées par Catherine Ladavière, chargée de recherche CNRS au laboratoire IMP@Lyon1. L'appareil utilisé est un Voyager-DE PRO (Applied Biosystems), équipé d'un laser à azote émettant à une longueur d'onde de 337nm avec une pulsation de 3ns ; l'appareillage a été utilisé en mode linéaire. Les ions ont été accélérés sous une tension de 20kV. Les spectres résultent de la somme de 300 tirs ; une calibration massique externe de l'analyseur de masse a été réalisée (mélange de peptides, Sequazyme, Applied Biosystems)

Le mode opératoire suivant a été suivi pour la préparation des échantillons :

- 1)-** Réalisation d'une solution d'échantillon à 10 g.L⁻¹ dans le THF ;
- 2)-** Réalisation d'une solution de matrice (dithranol, 1,8,9-trihydroxyanthracène) à 10 g.L⁻¹ dans le THF ;

- 3)- Mélange de 45 μL de solution de matrice + 5 μL d'échantillon (avec 5 μL de NaI en solution à 10 g.L^{-1} dans acétone) ;
- 4)- Dépôt de 1 μL des mélanges ;
- 5)- Séchage à l'air de tous les spots.

A.IV. Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec un appareil Q500 TA Instruments, sous air et avec une rampe de température de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ jusqu'à 700°C (additif LS2-Zr140-M50) ou 800°C (vernis commercial et additifs Nanocryl[®] C145 et NanoArc[®] AL-2260).

A.IV.1. Vernis commercial

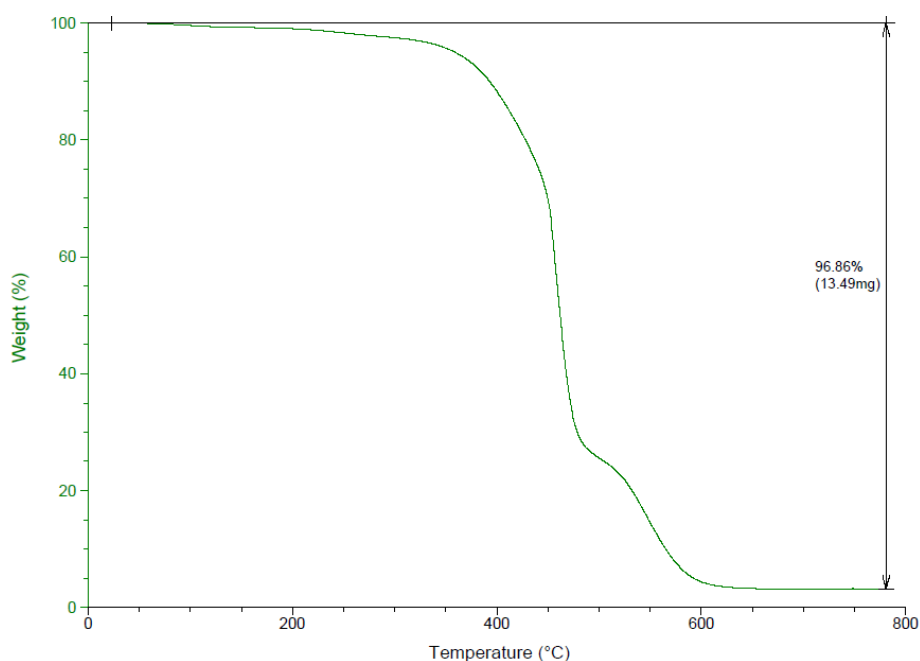


Figure 5-18 : Thermogramme du vernis commercial photo-réticulé

A.IV.2. Additifs nano-chargés

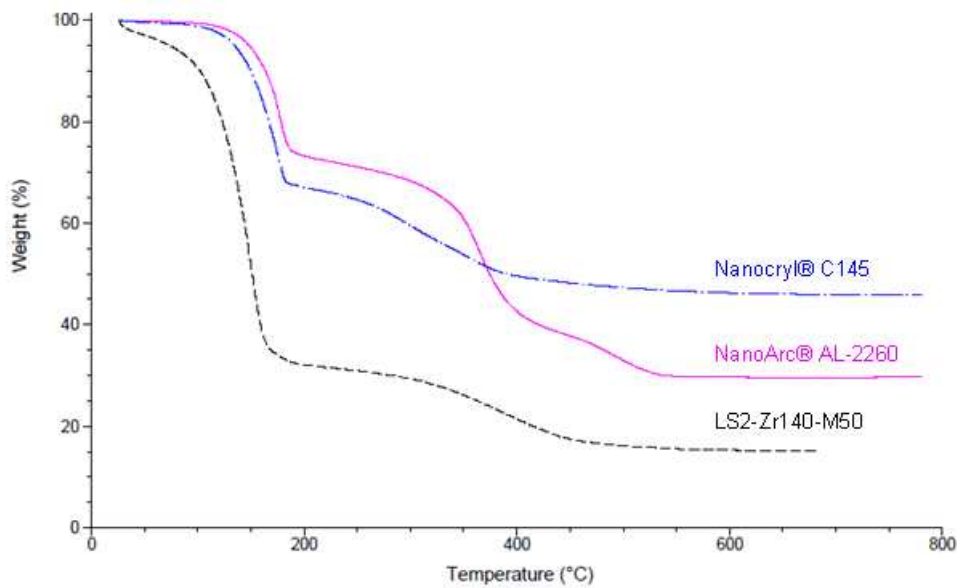


Figure 5-19 : Thermogrammes des additifs nano-chargés

Nous pouvons supposer que la première perte de masse est due à l'évaporation du monomère, et qu'elle est stoppée par la polymérisation thermique de celui-ci. La deuxième perte de masse pourrait être due à la dégradation du polymère formé.

B. Calculs statistiques

Considérons une série de N mesures (N_1, \dots, N_i). Il s'agit de calculer :

la moyenne arithmétique $m_a = \frac{\sum_i N_i}{N}$ Équation 5-1

et l'écart type

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (N_i - m_a)^2}{N - 1}} \quad \text{Équation 5-2}$$

L'intervalle de confiance d'une mesure isolée N_i avec la probabilité $(1-\alpha)$ est égal à $m_a \pm st_\alpha$ avec t_α le coefficient de Student-Fisher pour $(N-1)$ degrés de liberté. Si une mesure N_i a une valeur non comprise dans l'intervalle $(m_a - st_\alpha ; m_a + st_\alpha)$, elle doit être exclue de la série de mesures et les calculs doivent être repris du début.

L'intervalle de confiance de la moyenne avec la probabilité $(1-\alpha)$ est alors le suivant :

$$s_m t_\alpha = \frac{st_\alpha}{\sqrt{N}} \quad \text{Équation 5-3}$$

Autrement dit, le résultat de la série de mesures est égal à $m_a \pm s_m t_\alpha$ avec la probabilité $(1-\alpha)$.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons choisi de travailler avec une probabilité de 95%, soit $\alpha=0,05$. Le Tableau 5-1 donne les valeurs des coefficients de Student-Fisher correspondant à $\alpha=0,05$:

Degrés de liberté (N-1)	Coefficient t_α
1	12,706
2	4,303
3	3,182
4	2,776
5	2,571
6	2,447
7	2,365
8	2,306
9	3,262
10	2,228

Tableau 5-1 : Valeurs du coefficient de Student-Fisher (t_α) pour $\alpha=0,05$

C. Composition des vernis étudiés

Rappelons que la composition du « premix » est équivalente à la composition de la matrice polymère.

C.I. Vernis du Chapitre 2, partie B.

Variante 0% TCDDA			Variante 30,5% TCDDA		
	Composition (%)			Composition (%)	
	Du vernis	Du premix		Du vernis	Du premix
U6A	37,4	38,9	U6A	26,0	27,1
MPDDA	58,8	61,1	MPDDA	40,8	42,4
TCDDA	0,0	0,0	TCDDA	29,4	30,5
Irgacure 184	1,5		Irgacure 184	1,5	
Lucirin TPO-L	2,3		Lucirin TPO-L	2,3	

Variante 37,9% TCDDA (standard)			Variante 45,3% TCDDA		
	Composition (%)			Composition (%)	
	Du vernis	Du premix		Du vernis	Du premix
U6A	23,2	24,1	U6A	20,5	21,3
MPDDA	36,5	37,9	MPDDA	32,1	33,4
TCDDA	36,5	37,9	TCDDA	43,6	45,3
Irgacure 184	1,5		Irgacure 184	1,5	
Lucirin TPO-L	2,3		Lucirin TPO-L	2,3	

Variante 52,9% TCDDA			Variante 62,9% TCDDA		
	Composition (%)			Composition (%)	
	Du vernis	Du premix		Du vernis	Du premix
U6A	17,6	18,3	U6A	13,9	14,4
MPDDA	27,7	28,8	MPDDA	21,8	22,6
TCDDA	50,9	52,9	TCDDA	60,5	62,9
Irgacure 184	1,5		Irgacure 184	1,52	
Lucirin TPO-L	2,3		Lucirin TPO-L	2,28	

Variante 100% TCDDA		
	Composition (%)	
	Du vernis	Du premix
U6A	0,0	0,0
MPDDA	0,0	0,0
TCDDA	96,2	100,0
Irgacure 184	1,5	
Lucirin TPO-L	2,3	

Tableau 5-2 : Composition des vernis étudiés au Chapitre 2, partie B

C.II. Vernis du Chapitre 3

Rappelons que composition du « premix » celle de la matrice polymère sont équivalentes, et que la composition des vernis étudiés en photo-DSC est présentée à l'Annexe E.II.

Vernis 2% de nano-alumine

	Composition massique (%)			
	Du vernis	Du vernis sans photo-amorceur	De la matrice polymère	
U6A	21,7	98% de matrice polymère	U6A	23,0
MPDDA	34,0		MPDDA	36,1
TCDDA	34,0		TCDDA	36,1
NanoArc® AL-2260	6,5	2% de nano-alumine	TPGDA	4,9
Irgacure 184	1,5			
Lucirin TPO-L	2,3			

Référence du vernis 2% de nano-alumine

	Composition massique (%)	
	Du vernis	Du premix
U6A	22,1	23,0
MPDDA	34,7	36,1
TCDDA	34,7	36,1
TPGDA	4,7	4,9
Irgacure 184	1,5	
Lucirin TPO-L	2,3	

Vernis 5% de nano-alumine

	Composition massique (%)			
	Du vernis	Du vernis sans photo-amorceur	De la matrice polymère	
U6A	19,3	95% de matrice polymère	U6A	21,1
MPDDA	30,3		MPDDA	33,2
TCDDA	30,3		TCDDA	33,2
NanoArc® AL-2260	16,3	5% de nano-alumine	TPGDA	12,6
Irgacure 184	1,5			
Lucirin TPO-L	2,3			

Référence du vernis 5% de nano-alumine

	Composition massique (%)	
	Du vernis	Du premix
U6A	20,3	21,1
MPDDA	31,9	33,2
TCDDA	31,9	33,2
TPGDA	12,1	12,6
Irgacure 184	1,5	
Lucirin TPO-L	2,3	

Tableau 5-3 : Composition des vernis étudiés au Chapitre 3 – nano-alumine

Vernis 5% de nano-silice

	Composition massique (%)			
	Du vernis	Du vernis sans photo-amorceur	De la matrice polymère	
U6A	20,7	95% de matrice polymère	U6A	22,7
MPDDA	32,5		MPDDA	35,6
TCDDA	32,5		TCDDA	35,6
Nanocryl® C145	10,4	5% de nano-silice	TPGDA	6,1
Irgacure 184	1,5			
Lucirin TPO-L	2,3			

Référence du vernis 5% de nano-silice

	Composition massique (%)	
	Du vernis	Du premix
U6A	21,8	22,7
MPDDA	34,2	35,6
TCDDA	34,2	35,6
TPGDA	5,9	6,1
Irgacure 184	1,5	
Lucirin TPO-L	2,3	

Vernis 15% de nano-silice

	Composition massique (%)			
	Du vernis	Du vernis sans photo-amorceur	De la matrice polymère	
U6A	15,7	85% de matrice polymère	U6A	19,2
MPDDA	24,7		MPDDA	30,1
TCDDA	24,7		TCDDA	30,1
Nanocryl® C145	31,1	15% de nano-silice	TPGDA	20,5
Irgacure 184	1,5			
Lucirin TPO-L	2,3			

Référence du vernis 15% de nano-silice

	Composition massique (%)	
	Du vernis	Du premix
U6A	18,5	19,2
MPDDA	29,0	30,1
TCDDA	29,0	30,1
TPGDA	19,7	20,5
Irgacure 184	1,5	
Lucirin TPO-L	2,3	

Vernis 30% de nano-silice

	Composition massique (%)			
	Du vernis	Du vernis sans photo-amorceur	De la matrice polymère	
U6A	8,2	70% de matrice polymère	U6A	12,2
MPDDA	12,8		MPDDA	19,0
TCDDA	12,8		TCDDA	19,0
Nanocryl® C145	62,4	30% de nano-silice	TPGDA	49,8
Irgacure 184	1,5			
Lucirin TPO-L	2,3			

Référence du vernis 30% de nano-silice

	Composition massique (%)	
	Du vernis	Du premix
U6A	11,7	12,2
MPDDA	18,3	19,0
TCDDA	18,3	19,0
TPGDA	47,8	49,8
Irgacure 184	1,5	
Lucirin TPO-L	2,3	

Tableau 5-4 : Composition des vernis étudiés au Chapitre 3 – nano-silice

Vernis 1% de nano-zircone

Composition massique (%)				
	Du vernis	Du vernis sans photo-amorceur	De la matrice polymère	
U6A	23,0	99% de matrice polymère	U6A	24,2
MPDDA	30,9		MPDDA	37,9
TCDDA	36,1		TCDDA	37,9
LS2-Zr140-M50	6,2	1% de nano-zircone		
Irgacure 184	1,5			
Lucirin TPO-L	2,3			

Vernis 2% de nano-zircone

Composition massique (%)				
	Du vernis	Du vernis sans photo-amorceur	De la matrice polymère	
U6A	22,8	98% de matrice polymère	U6A	24,2
MPDDA	25,3		MPDDA	37,9
TCDDA	35,7		TCDDA	37,9
LS2-Zr140-M50	12,4	2% de nano-zircone		
Irgacure 184	1,5			
Lucirin TPO-L	2,3			

Vernis standard pétro-sourcé (référence pour les vernis contenant de la nano-zircone)

Composition massique (%)		
	Du vernis	Du premix
U6A	23,2	24,2
MPDDA	36,5	37,9
TCDDA	36,5	37,9
Irgacure 184	1,5	
Lucirin TPO-L	2,3	

Tableau 5-5 : Composition des vernis étudiés au Chapitre 3 – nano-zircone

C.III. Vernis du Chapitre 4

La composition des vernis étudiés en photo-DSC au Chapitre 4 est présentée à l'Annexe E.III.

Vernis bio-sourcé DiPEPHA

	Composition massique (%)	
DiPEPHA	23,2	96,2% de « premix »
DDA	36,5	
TCDDA	36,5	
Irgacure 184	1,5	3,8% de photo- amorcesurs
Lucirin TPO-L	2,3	

Vernis bio-sourcé PETA

	Composition massique (%)	
PETA	23,2	96,2% de « premix »
DDA	36,5	
TCDDA	36,5	
Irgacure 184	1,5	3,8% de photo- amorcesurs
Lucirin TPO-L	2,3	

Vernis bio-sourcé DDA

	Composition massique (%)	
DiPEPHA	19,5	96,2% de « premix »
DDA	46,1	
TCDDA	30,6	
Irgacure 184	1,5	3,8% de photo- amorcesurs
Lucirin TPO-L	2,3	

Tableau 5-6 : Composition des vernis étudiés au Chapitre 4, partie B

Vernis bio-sourcé IBOA

	Composition massique (%)	
DiPEPHA	23,2	96,2% de « premix »
DDA	36,5	
TCDDA	31,7	
IBOA	4,8	
Irgacure 184	1,5	3,8% de photo- amorcesurs
Lucirin TPO-L	2,3	

Vernis bio-sourcé THFA

	Composition massique (%)	
DiPEPHA	23,2	96,2% de « premix »
DDA	36,5	
TCDDA	31,7	
THFA	4,8	
Irgacure 184	1,5	3,8% de photo- amorcesurs
Lucirin TPO-L	2,3	

Vernis bio-sourcé LA

	Composition massique (%)	
DiPEPHA	23,2	96,2% de « premix »
DDA	36,5	
TCDDA	31,7	
LA	4,8	
Irgacure 184	1,5	3,8% de photo- amorcesurs
Lucirin TPO-L	2,3	

Tableau 5-7 : Composition des vernis étudiés au Chapitre 4, partie C

D. Méthode de dosage des doubles liaisons acrylate

D.I. Choix de la méthode de dosage

Nous avons tout d'abord essayé de doser les doubles liaisons acrylate par la méthode de Wijs, initialement dédiée à la détermination du nombre de doubles liaisons portées par les acides gras. Cette méthode consiste à faire réagir avec ces liaisons le réactif de Wijs (solution d'I₂). L'excès de ce dernier réagit alors avec un excès de KI, ce qui forme du diiode qui est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium. Toutefois, nos essais de dosage avec un monomère acrylate simple se sont révélés infructueux : la densité de doubles liaisons obtenue par ce dosage est très inférieure à la valeur théorique. Nous supposons que cela est dû à la conjugaison de la double liaison acrylate avec la liaison C=O de cette même fonction, ce qui perturbe le dosage.

Nous nous sommes alors tournés vers un dosage par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H). La RMN ¹H quantitative est utilisée notamment dans le domaine pharmaceutique. Dans notre cas, le principe consiste à utiliser un composé étalon dont les signaux sont éloignés de ceux des protons acrylate du produit à doser ; l'étalon ne doit bien entendu pas réagir, ni interagir, avec ce dernier. Connaissant la quantité d'étalon introduite dans le même tube que le composé à doser, nous pouvons par des calculs d'intégrales (détaillés au paragraphe suivant) déterminer la densité de doubles liaisons acrylate de ce dernier.

Suite à une recherche bibliographique, nous avons choisi la 3,4,5-trichloropyridine (cf. Figure 5-20) comme composé étalon ^[RUN10] car elle présente en RMN ¹H un unique signal, éloigné de ceux de nos composés : un singulet vers 8,77ppm dans le DMSO deutéré. Nous avons utilisé de la 3,4,5-trichloropyridine fournie par Aldrich, de pureté 99%.

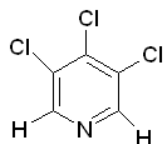


Figure 5-20 : Structure de la 3,4,5-trichloropyridine

D.II. Calculs du dosage

Pour doser le nombre de doubles liaisons acrylate d'un composé, nous avons pesé (au dixième de mg) dans un tube RMN une quantité connue d'étalon et une quantité connue de ce composé. Les analyses ont été réalisées selon les conditions décrites à l'Annexe A.I. ainsi qu'au paragraphe suivant (D.III.).

Par intégration du signal des deux protons de l'étalon et des signaux des protons acrylate du composé, il est possible de calculer la densité de doubles liaisons acrylate de ce dernier en utilisant la formule suivante :

$$d_a = \frac{I_{ac}}{I_e} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{m_e \cdot p}{M_e} \cdot \frac{1}{m_{ac}} \quad \text{Équation 5-4}$$

avec m_e la masse introduite d'étalon (g), p la pureté de l'étalon (0,99), M_e la masse molaire de l'étalon ($182,44\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), m_{ac} la masse introduite de composé acrylate (g), d_a sa densité de doubles liaisons acrylate ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), I_e l'intégrale du signal de l'étalon, I_{ac} l'intégrale des signaux acrylate (cf. Figure 5-21). Le facteur $2/3$ vient du fait qu' I_e compte pour les 2 protons de l'étalon et I_{ac} pour 3 protons acrylate.

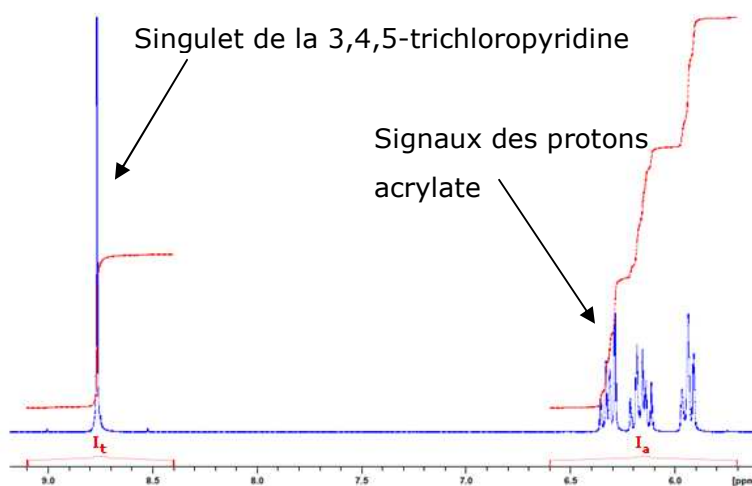


Figure 5-21 : Illustration de l'intégration des signaux ¹H RMN pour le dosage des doubles liaisons acrylate (cas du TPGDA)

D.III. Optimisation des paramètres d'analyse

Pour que les analyses ^1H RMN réalisées soient quantitatives, il est nécessaire que tous les protons aient le temps de relaxer complètement et que le nombre de points enregistrés soit suffisamment important. Les deux paramètres correspondant respectivement à ces deux points cruciaux sont D1 (délai de relaxation) et TD (nombre de points d'échantillonnage). De façon standard pour des polymères, les paramètres utilisés sont $D1 = 2,3\text{s}$ et $TD = 32 \cdot 10^3$ points. Etant donné que nous travaillons avec de petites molécules, il est nécessaire d'augmenter TD. De plus, la 3,4,5-trichloropyridine étant un composé aromatique dont les protons ont un temps de relaxation très long, il est aussi nécessaire d'augmenter D1. Après différents essais, nous avons retenu les paramètres expérimentaux suivants pour nos dosages : réalisation de 8 scans pour chaque échantillon avec $TD = 128 \cdot 10^3$ points et $D1 = 90$ secondes.

E. Photo-DSC

E.I. Mode opératoire

E.I.1. Réalisation des analyses

En photo-DSC, l'échantillon est sollicité par le rayonnement UV et non pas par la température comme en DSC classique ; les expériences sont donc supposées être réalisées en isotherme. Mais la réaction de polymérisation des acrylates est fortement exothermique, ce qui est à l'origine d'une augmentation de la température de l'échantillon. Ce phénomène est par ailleurs accentué par la masse de ce dernier et par la température à laquelle est réalisée la polymérisation. C'est pourquoi la masse de l'échantillon et la température de travail doivent être choisies de façon à ce que le signal soit suffisamment détectable et net, tout en conservant des conditions expérimentales les plus reproductibles possibles. Nous avons donc choisi de travailler à 25°C , avec des échantillons de masse faible comprise entre 2 et 3mg. Par ailleurs, afin d'assurer la reproductibilité des analyses, nous avons pris soin :

- de déposer l'échantillon bien au centre de la capsule, en évitant au maximum qu'il touche ses parois et forme un ménisque qui rendrait l'épaisseur irradiée très hétérogène au sein de l'échantillon (cf. Figure 5-22) ;
- d'utiliser des échantillons de masses très proches ;
- d'attendre que le signal soit stabilisé avant allumage et extinction de la lampe ; nous considérons que c'est le cas lorsque sa variation est inférieure à 0,01mW au cours d'une minute. Les durées indiquées dans le protocole expérimental ont été choisies de manière à ce que ce critère de stabilité soit assuré.

Ajoutons que pour chaque échantillon, au moins trois analyses concordantes ont été réalisées.



Figure 5-22 : Schématisation du dépôt de l'échantillon dans la capsule

Nous avons défini le protocole expérimental suivant :

- Pesée du mélange dans une capsule en aluminium de 40 μ l puis mise en place de la capsule dans le four de la DSC ; celui-ci est conditionné à 25°C.
- Lancement de l'acquisition des données ; le signal se stabilise et l'azote inerte le milieu.
- Au bout de 5 minutes et 30 secondes environ, la lampe est allumée. L'irradiation dure 21 minutes et 30 secondes puis la lampe est éteinte.
- Au cours des 3 minutes suivantes, le signal retourne à sa ligne de base initiale. La capsule reste dans le four.
- Le même protocole est réalisé une nouvelle fois à partir de l'étape 2 avec la même capsule. Cette deuxième DSC nous permet d'obtenir la ligne de base à soustraire au flux enregistré lors de la polymérisation (cf. paragraphe suivant).

E.I.2. Protocole d'exploitation des thermogrammes

Un point important à préciser au sujet de l'analyse des résultats concerne la ligne de

base prise en compte pour l'intégration du flux de chaleur. En effet, un palier est observé après le pic exothermique de polymérisation ; cette marche disparaît lors de l'extinction de la lampe. Cette absence de retour à zéro de la ligne de base après le pic exothermique est vraisemblablement due à la différence d'absorption de la composante infrarouge du rayonnement, entre la capsule de référence et celle contenant l'échantillon. [BAR98, SCO02] Etant donné que ce phénomène est certainement dépendant du taux de conversion et qu'il nous est impossible de connaître exactement leur corrélation, nous avons décidé de réaliser un deuxième balayage photo-DSC avec la même capsule, dans les mêmes conditions, et de soustraire le flux de chaleur obtenu lors de cette 2^{ème} DSC à celui obtenu lors de la première (cf. Figure 5-23). Dans la littérature, Huang *et al.* [HUA13] ainsi que Lecamp *et al.* [LEC97] et Scott *et al.* [SCO02] ont procédé de la même manière.

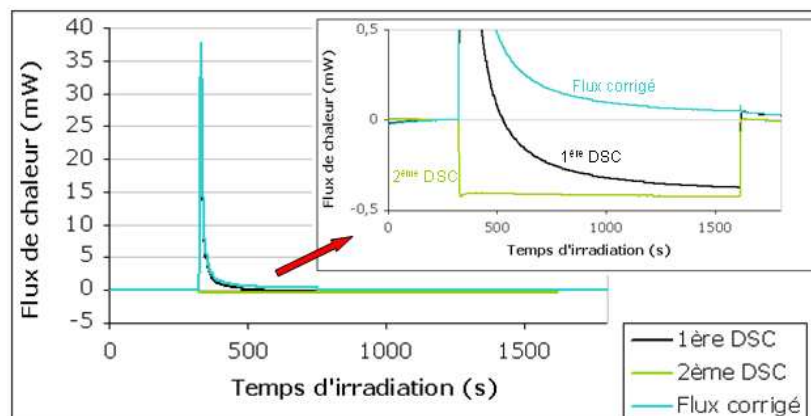


Figure 5-23 : Illustration de la correction du flux de chaleur

Nous avons donc établi le protocole suivant pour l'exploitation des thermogrammes :

- 1) Soustraction de la valeur du signal stabilisé avant irradiation afin de faire le zéro. Ceci est effectué pour chaque DSC.
- 2) Soustraction de la courbe obtenue lors de la deuxième DSC à celle obtenue lors de la première DSC de façon à faire la ligne de base.

E.II. Composition des vernis étudiés au Chapitre 3

Rappelons que le « premix » et la matrice polymère ont la même composition.

Vernis standard pétro-sourcé			Vernis de référence		
	Composition massique (%)			Composition massique (%)	
	Du vernis	Du premix		Du vernis	Du premix
U6A	24,07	24,17	U6A	22,6	22,70
MPDDA	37,75	37,91	MPDDA	35,45	35,60
TCDDA	37,75	37,91	TCDDA	35,45	35,60
Irgacure 184	0,43		TPGDA	6,08	6,11
			Irgacure 184	0,42	

Vernis nano-chargé				
	Composition massique (%)			
	Du vernis	Du vernis sans photo-amorceur	De la matrice polymère	
U6A	21,48	95% de matrice polymère	U6A	22,70
MPDDA	33,69		MPDDA	35,60
TCDDA	33,69		TCDDA	35,60
NanoArc® AL-2260	10,75	5% de nano-silice	TPGDA	6,10
Irgacure 184	0,40			

Tableau 5-8 : Composition des vernis étudiés en photo-DSC au Chapitre 3

E.III. Composition des vernis étudiés au Chapitre 4

E.III.1. Monomères et oligomères

Monomère ou oligomère étudié	Composition massique (%)	
	Monomère ou oligomère	Irgacure 184
MPDDA	99,53	0,47
TCDDA	99,65	0,35
U6A	99,53	0,47
DDA	99,59	0,41
DiPEPHA	99,51	0,49

Tableau 5-9 : Composition des formulations de monomères et oligomères étudiées en photo-DSC au Chapitre 4

E.III.2. Vernis pétro- et bio-sourcés

<i>Vernis standard pétro-sourcé</i>	Composition massique (%)	<i>Vernis bio- sourcé DiPEPHA</i>	Composition massique (%)
U6A	24,07	DIPEPHA	24,08
MPDDA	37,75	DDA	37,76
TCDDA	37,75	TCDDA	37,76
Irgacure 184	0,43	Irgacure 184	0,41

Tableau 5-10 : Composition des vernis étudiés en photo-DSC au Chapitre 4

F. Détermination de l'énergie de surface

Afin de mesurer l'énergie de surface des revêtements, nous avons utilisé un appareil Data Physics OCA 15 +, ainsi que la méthode d'Owens Wendt. ^[ZEN07] Cette dernière décompose l'énergie de surface des liquides (γ_l) et des solides (γ_s) en deux composantes, l'une polaire (γ_l^p ou γ_s^p) et l'autre dispersive (γ_l^d ou γ_s^d) ; ainsi, nous avons :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \text{Équation 5-5}$$

et

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad \text{Équation 5-6}$$

L'équation proposée par Owens-Wendt est la suivante :

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta_g)) = 2\sqrt{\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \cdot \gamma_s^p} \quad \text{Équation 5-7}$$

soit

$$\frac{\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta_g))}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} \cdot \sqrt{\gamma_s^p} \quad \text{Équation 5-8}$$

θ_g est l'angle de la goutte formée par le liquide à la surface du solide, comme cela est illustré Figure 5-24.

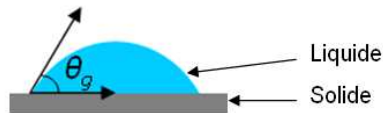


Figure 5-24 : Définition de l'angle de goutte θ_g

En posant :

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}} \quad \text{Équation 5-9}$$

et

$$y = \frac{\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta_g))}{2\sqrt{\gamma_i^d}} \quad \text{Équation 5-10}$$

Nous obtenons une équation à une inconnue de type $y=ax+b$ avec :

$$b = \sqrt{\gamma_s^d} \quad \text{Équation 5-11}$$

et

$$a = \sqrt{\gamma_s^p} \quad \text{Équation 5-12}$$

En mesurant l'angle de la goutte formée à la surface d'un solide pour deux liquides différents, il est alors possible de résoudre l'équation et donc de déterminer l'énergie de surface totale du solide, ainsi que ses composantes dispersive et polaire.

Nous avons utilisé de l'eau déminéralisée et du diiodométhane, dont les énergies de surface sont détaillées dans le Tableau 5-11.

	Energie de surface totale (mJ.m²)	Composante polaire (mJ.m²)	Composante dispersive (mJ.m²)
Eau	72,8	51,0	21,8
Diiodométhane	50,8	0	50,8

Tableau 5-11 : Energies de surface de l'eau et du diiodométhane ^[ZEN07]

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : PRANDATO

DATE de SOUTENANCE : 8 octobre 2013

Prénoms : Emeline

TITRE : Relations structure-propriétés et résistance à l'endommagement de vernis acrylate photo-polymérisables pour substrats thermoplastiques : évaluation de monomères bio-sourcés et de nano-charges

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2013 ISAL 0103

Ecole doctorale : Ecole Doctorale des Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères

RESUME :

L'objectif de ces travaux a été de développer des vernis acrylate photo-polymérisables à 100% d'extrait sec, destinés à protéger des pièces thermoplastiques en polycarbonate contre les endommagements mécaniques, en particulier contre la rayure. Les relations entre la composition, la structure et les propriétés de ces revêtements ont été explorées. Pour ce faire ont été étudiées la morphologie, les propriétés thermomécaniques ainsi que la résistance à la rayure des matériaux. Cette dernière a été évaluée par des tests de micro-scratch. La cinétique de formation des réseaux polymères a elle aussi été étudiée, par photo-DSC.

Tous les matériaux étudiés présentent, en analyse thermomécanique dynamique, un module élevé à l'état caoutchoutique ainsi qu'une large relaxation mécanique.

Un vernis pétro-sourcé à 100% d'extrait sec, qualifié de standard, a servi de point de départ à ces travaux. Il a tout d'abord été comparé à un vernis commercial solvanté photo-polymérisable, spécialement conçu pour la protection de pièces thermoplastiques. Celui-ci s'est avéré être plus efficace en termes de résistance à la rayure.

Dans un deuxième temps, a été étudiée l'influence sur les propriétés du vernis standard pétro-sourcé d'un monomère multicyclique entrant dans sa composition. La modification de son pourcentage n'a permis d'apporter aucun bénéfice en termes de résistance à la rayure.

Des nanoparticules de silice, d'alumine ou de zircon, disponibles sous forme de dispersion dans un monomère acrylate, ont ensuite été incorporées dans le vernis standard pétro-sourcé. Une organisation particulière de la nano-silice et de la nano-alumine au sein des matériaux étudiés a pu être observée par microscopie électronique en transmission. Il a été constaté que le taux de charge doit être élevé pour observer une augmentation du module élastique et une amélioration de la résistance à la rayure du vernis ($\geq 15\%$ massique dans le cas de la nano-silice). Par ailleurs, l'ajout de 5% massique de nano-silice dans le vernis n'a conduit à aucune modification de sa cinétique de photo-polymérisation.

Enfin, une partie des composés acrylate pétro-sourcés du vernis standard a été substituée par des acrylates bio-sourcés disponibles industriellement. La cinétique de photo-polymérisation des deux types de vernis est similaire. Les conclusions de la comparaison entre les vernis bio-sourcés et le vernis standard pétro-sourcé en termes de résistance à la rayure dépendent de l'épaisseur des revêtements étudiés. L'ajout d'un composé monoacrylate bio-sourcé à la formulation des vernis tend à améliorer la recouvrance élastique des revêtements de faible épaisseur. L'acrylate d'isobornyle est en particulier intéressant, car il a aussi tendance à retarder l'apparition des craquelures au cours de la rayure.

MOTS-CLES : Photo-polymérisation, micro-scratch, nano-composite, photo-DSC, monomère bio-sourcé, acrylate, radicalaire, réseau polymère

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères, site INSA de Lyon (IMP@INSA)

Directeur de thèse : Pr. Etienne Fleury

Président de jury : Pr. Jean-Yves Charneau

Composition du jury : Pr. X. COQUERET, Pr. L. LECAMP (rapporteurs)

Pr. J.-Y. CHARMEAU, Pr. E. FLEURY, F. MECHIN, M. MELAS (examineurs)