

CONFIDENTIEL

**UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
ECOLE DOCTORALE SCIENCES, TECHNOLOGIES ET SANTE
THESE DE DOCTORAT**

Présentée par

Marion MILLE

En vue d'obtenir le grade de

Docteur en chimie moléculaire

**RIGIDIFICATION DE STRUCTURES GONFLABLES POUR
SATELLITES PAR PHOTOPOLYMERISATION
D'EPOXYDES**

Soutenue le 18 Mars 2009

Devant le jury :

M. Claude BUNEL, Professeur, INSA de Rouen

Rapporteur

M. Jean-Pierre PASCAULT, Professeur, INSA de Lyon

Rapporteur

Mme Bernadette CHARLEUX, Professeur, Université Pierre et Marie Curie

M. Marco C. BERNASCONI, Docteur, Conseiller scientifique, MCBC, Dietikon

M. Charles PORTELLA, Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne

Mme Brigitte DEFOORT, Docteur, Ingénieur Astrium-ST, Etablissement d'Aquitaine

M. Xavier COQUERET, Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne

CONFIDENTIEL

**UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
ECOLE DOCTORALE SCIENCES, TECHNOLOGIES ET SANTE
THESE DE DOCTORAT**

Présentée par

Marion MILLE

En vue d'obtenir le grade de

Docteur en chimie moléculaire

**RIGIDIFICATION DE STRUCTURES GONFLABLES POUR
SATELLITES PAR PHOTOPOLYMERISATION
D'EPOXYDES**

Soutenue le 18 Mars 2009

Devant le jury :

M. Claude BUNEL, Professeur, INSA de Rouen

Rapporteur

M. Jean-Pierre PASCAULT, Professeur, INSA de Lyon

Rapporteur

Mme Bernadette CHARLEUX, Professeur, Université Pierre et Marie Curie

M. Marco C. BERNASCONI, Docteur, Conseiller scientifique, MCBC, Dietikon

M. Charles PORTELLA, Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne

Mme Brigitte DEFOORT, Docteur, Ingénieur Astrium-ST, Etablissement d'Aquitaine

M. Xavier COQUERET, Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne

Ce mémoire est le résultat d'un travail effectué au sein de l'équipe Polymères Fonctionnels et Réseaux (PFR) de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR, UMR 6229), sous la direction du Professeur Xavier Coqueret.

Je tiens à le remercier infiniment pour m'avoir fait découvrir le monde passionnant des polymères. Je lui exprime ici ma reconnaissance pour la confiance et l'autonomie qu'il m'a accordées dans la réalisation de cette thèse. Un immense merci également à Brigitte Defoort, Ingénieur Astrium Space Transportation, pour m'avoir permis de travailler sur un sujet aussi intéressant.

J'exprime ma sincère gratitude aux Professeurs Jean-Pierre Pascault et Claude Bunel pour avoir accepté d'être les rapporteurs et les membres de la commission d'examen de cette thèse.

Je tiens également à remercier vivement le Professeur Bernadette Charleux, le Docteur Marco C. Bernasconi et le Professeur Charles Portella d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Ce travail a pu être réalisé grâce aux soutiens financiers d'Astrium Space Transportation et du CNRS auxquels je souhaite exprimer ma reconnaissance.

Table des matières

LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES.....	1
INTRODUCTION	3
1. CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE DU SUJET	4
1.1. <i>Présentation des structures Gossamer</i>	4
1.2. <i>Description des différentes techniques de rigidification</i>	6
1.2.1. Rigidification mécanique	7
1.2.2. Rigidification physique.....	7
1.2.3. Rigidification chimique	8
1.2.4. Conclusion	10
1.3. <i>Evaluation des technologies et choix des méthodes de rigidification</i>	10
1.4. <i>Influence de l'environnement spatial sur le processus de polymérisation</i>	12
1.4.1. Influence du rayonnement solaire et de l'oxygène atomique	13
1.4.2. Influence du vide spatial.....	13
1.4.3. La microgravité	14
1.4.4. Micrométéorites et débris.....	15
1.4.5. Conclusion	15
1.5. <i>Objectifs de l'étude, choix de la chimie et des matériaux</i>	17
1.5.1. Choix de la chimie : cationique vs radicalaire	17
1.5.2. Choix des amorceurs pour la réticulation par voie photochimique.....	18
1.5.3. Choix des amorceurs pour la réticulation par voie thermique	20
1.6. <i>Conclusion</i>	21
2. LA POLYMERISATION DE RESINES EPOXY AMORCEE PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE	22
2.1. <i>Les photo-amorceurs cationiques</i>	22
2.2. <i>Les résines photopolymérisables</i>	25
2.2.1. Les éthers vinyliques.....	25
2.2.2. Les époxydes.....	26
2.3. <i>Mécanismes impliqués lors de la réaction de propagation</i>	27
3. PRESENTATION DES OBJECTIFS ET DE LA DEMARCHE EXPERIMENTALE	28
CHAPITRE 1 : ETUDE DE LA PHOTOPOLYMERISATION SOUS LUMIERE VISIBLE DE COMPOSES	
MODELES.....	30
1. OBJECTIFS.....	31
2. PRESENTATION DES AMORCEURS	31
2.1. <i>Photopolymérisation amorcée par des complexes organométalliques</i>	31

CONFIDENTIEL

2.1.1.	Description des composés CpFe(arène) ⁺	31
2.1.2.	Choix d'un photo-amorceur adapté	35
2.2.	<i>Amorceurs thermiques latents</i>	37
3.	REACTIVITE DE MODELES MONOFONCTIONNELS	39
3.1.	<i>Polymérisation en masse du CHO</i>	40
3.1.1.	Suivi de la polymérisation par spectroscopie IR	40
3.1.2.	Irradiation discontinue	44
3.2.	<i>Polymérisation du PGE</i>	46
3.2.1.	Polymérisation en masse	46
3.2.2.	Polymérisation en solution	48
3.3.	<i>Bilan</i>	51
4.	ETUDE D'UNE RESINE EPOXY MODELE : LA DER330	52
4.1.	<i>Caractéristiques de la résine époxy utilisée</i>	53
4.2.	<i>Cinétique de photolyse de l'amorceur sous rayonnement visible</i>	53
4.2.1.	Influence de l'épaisseur du film polyimide sur la cinétique de photolyse	54
4.2.2.	Influence de la quantité de photo-amorceur sur la cinétique de photolyse	59
4.2.3.	Suivi cinétique de photolyse de l'amorceur CyFeAr au travers du tissu imprégné en sandwich entre deux films de PET.....	61
4.2.4.	Conclusion	62
4.3.	<i>Réticulation de la résine sous rayonnement visible</i>	63
4.3.1.	Effet de la source lumineuse	63
4.3.2.	Effet du temps de recuit	64
4.3.3.	Effet de la quantité de photo-amorceur	65
4.3.4.	Conclusion	67
4.4.	<i>Effet de la quantité de photo-amorceur sur la T_g des réseaux époxy polymérisés.</i> 67	
4.4.1.	Bilan des travaux antérieurs	67
4.4.2.	Analyse des résines époxydes polymérisées	69
4.5.	<i>Modélisation de la post-polymérisation</i>	72
4.6.	<i>Comparaison entre activations thermique et photochimique</i>	76
4.7.	<i>Bilan</i>	78
5.	CONCLUSION DU CHAPITRE 1.....	79
CHAPITRE 2 : MATERIAUX SU-8 / PBE		80
1.	OBJECTIFS.....	81
2.	THERMODYNAMIQUE DES MELANGES DE POLYMERES.....	82
2.1.	<i>Critère de miscibilité</i>	82

CONFIDENTIEL

2.2.	<i>Théorie de Flory-Huggins</i>	83
2.3.	<i>Diagramme de phases</i>	84
2.4.	<i>Microstructure des mélanges de polymères</i>	87
3.	PRESENTATION DES RESINES	88
3.1.	<i>La résine SU-8</i>	90
3.2.	<i>La résine PBE</i>	91
3.3.	<i>Dégazage</i>	92
4.	MISE EN ŒUVRE DES MELANGES SU-8 / PBE	93
5.	REALISATION DE PRE-IMPREGNES.....	95
5.1.	<i>Méthode d'imprégnation</i>	95
5.2.	<i>Essais de dégazage</i>	96
5.3.	<i>Traitement de tissus pré-imprégnés</i>	100
6.	POLYMERISATION EN LUMIERE VISIBLE DE MELANGES SU-8 / PBE / CyFeAr	101
6.1.	<i>Réalisation des barreaux</i>	102
6.2.	<i>Analyses mécaniques dynamiques</i>	102
7.	MODELISATION : SU-8 / PBE / CyFeAr (50/50/3 PCR)	104
7.1.	<i>Modélisation de la photolyse du photo-amorceur dissous dans la PBE</i>	104
7.2.	<i>Modélisation de la photolyse du photo-amorceur dissous dans un mélange PBE / SU-8 (50/50)</i>	106
7.3.	<i>Modélisation de la polymérisation</i>	108
7.4.	<i>Conclusion</i>	113
8.	CONCLUSION DU CHAPITRE 2	113
CHAPITRE 3 : MATERIAUX DE TYPE COPOLYMERES POLY(GMA-CO-BA)		115
1.	PRESENTATION DES OBJECTIFS.....	116
2.	CHOIX DE LA METHODE DE SYNTHESE.....	118
2.1.	<i>Présentation des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée</i>	119
2.2.	<i>Méthodes de synthèses sélectionnées et méthodes de caractérisation</i>	121
2.3.	<i>Choix de la composition en GMA</i>	123
3.	SYNTHESES PAR VOIE THERMIQUE	124
3.2.	<i>Influence de la quantité et de la nature de l'amorceur</i>	125
3.3.	<i>Réactions de transfert appliquées au contrôle de la polymérisation</i>	130

3.4.	<i>Bilan des synthèses par voie thermique</i>	138
4.	SYNTHESES PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE	138
4.1.	<i>Essais préliminaires</i>	139
4.1.1.	Synthèses.....	139
4.1.2.	Suivi de la cinétique de polymérisation par spectroscopie IR.....	142
4.2.	<i>Suivi de la dévolatilisation</i>	143
4.3.	<i>Synthèses sans agent de transfert</i>	144
4.4.	<i>Utilisation de thiols comme agents de transferts</i>	145
4.4.1.	Plan d'expériences.....	146
4.4.2.	Synthèses complémentaires.....	153
4.4.3.	Détermination par RMN de la teneur en soufre dans les copolymères	155
4.4.4.	Bilan.....	156
4.5.	<i>Détermination de la microstructure des copolymères</i>	157
4.6.	<i>Influence de la température sur la viscosité des oligomères réactifs</i>	161
4.7.	<i>Bilan des synthèses par voie photochimique</i>	163
5.	SYNTHESES SUR MESURE D'OLIGOMERES REACTIFS : BILAN	163
6.	RETICULATION PAR VOIE THERMIQUE (PROJET MESH)	166
6.1.	<i>Choix des oligomères réactifs pour le projet Mesh</i>	167
6.2.	<i>Stabilité en température des formulations</i>	169
6.3.	<i>Réactivité</i>	172
6.4.	<i>Propriétés mécaniques des matériaux obtenus</i>	174
6.5.	<i>Essais de polymérisation sous vide</i>	176
6.6.	<i>Bilan</i>	177
7.	RETICULATION PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE (PROJET ULS).....	177
7.1.	<i>Imprégnation du tissu de fibres de verre par transfert</i>	178
7.2.	<i>Choix de la résine pour ULS</i>	179
7.3.	<i>Suivis de la cinétique de photolyse de l'amorceur dissous dans le CopoP13</i>	179
7.4.	<i>Essais de polymérisation et analyses DSC</i>	182
7.4.1.	Source lumineuse : projecteur.....	182
7.4.2.	Source lumineuse : guirlande de DELs.....	183
7.4.3.	Essais de polymérisation avec une épaisseur réduite.....	185
7.4.4.	Bilan des essais de polymérisation	185
7.5.	<i>Bilan</i>	186
8.	CONCLUSION DU CHAPITRE 3	187

CHAPITRE 4 : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES	189
1. SYNTHESES.....	190
1.1. Synthèse du photo-amorceur : complexe d'hexafluorophosphate (η_5 -cyclopentadiényl) (η_6 -1-méthyl-naphtalène)-Fer(II).....	190
1.2. Synthèse de l'amorceur thermolatent : l'hexafluorophosphate (ou hexafluoroantimonate) de N-benzyl-pyrazinium.....	193
1.3. Synthèse des copolymères Poly(GMA-co-BA).....	194
1.3.1. Caractéristiques des monomères et des agents de transfert utilisés.....	194
1.3.2. Synthèses par voie photochimique.....	194
1.3.3. Synthèses par voie thermique.....	196
2. SOURCES LUMINEUSES UTILISEES	197
3. PREPARATION DES ECHANTILLONS A ANALYSER	198
3.1. Préparation des formulations.....	198
3.2. Réalisation de barreaux par polymérisation par voie thermique et/ou photochimique.....	199
4. TECHNIQUES D'ANALYSES.....	200
4.1. Méthodes d'analyse chimique.....	200
4.1.1. Méthodes spectrométriques.....	200
4.1.2. Analyse élémentaire.....	213
4.1.3. Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	214
4.2. Méthodes d'analyse physico-chimique.....	217
4.2.1. Analyse viscosimétrique.....	217
4.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	218
4.2.3. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	219
4.2.4. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	220
CONCLUSION GENERALE	222
BIBLIOGRAPHIE.....	225
ANNEXES	236
ANNEXE 1	237
REMERCIEMENTS.....	241

Liste des abréviations et acronymes

AcOBu	Acétate de butyle
AcOEt	Acétate d'éthyle
AIBN	Azobisisobutyronitrile
ARCS	Centre de Recherche de Seibersdorf (Autriche)
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATOX	Oxygène atomique
ATRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atomes
BA	Acrylate de butyle
BPH1	Hexafluorophosphate de <i>N</i> -benzylpyrazinium
BPH2	Hexafluoroantimonate de <i>N</i> -benzylpyrazinium
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane
CVCM	Masse collectée sur le condenseur, <i>Condensed Volatile Collected Materials</i>
CyFeAr	Complexe d'hexafluorophosphate (η^5 -cyclopentadiényl) (η^6 -1-méthyl-naphtalène)-Fer(II)
DEL	Diode électroluminescente
DEPN (SG1)	<i>N</i> -ter-butyl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde
DGEBA	Diglycidyl éther de bisphénol-A
DMA	Analyse Mécanique Dynamique
DP	Degré de polymérisation
DSC	Analyse enthalpique différentielle
ESA	Agence spatiale européenne
G	Energie libre
GBL	Gamma-butyrolactone
GEO	Orbite géostationnaire, <i>Geostationary Earth Orbit</i>
GMA	Méthacrylate de glycidyle
H	Enthalpie
HR	Humidité relative
IP	Indice de polymolécularité
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ISS	Station spatiale internationale
K25	Film polyimide Kapton d'épaisseur 25 μm
K50	Film polyimide Kapton d'épaisseur 50 μm
KBr	Bromure de potassium
LCOM	Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire de Lille (UMR 8009)
LEO	Orbite basse, <i>Low Earth Orbit</i>

CONFIDENTIEL

λ	Longueur de chaîne cinétique
MEMS	Système micro-électro-mécanique
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
Mp	Masse molaire au sommet du pic d'éluion
Mw	Masse molaire moyenne en masse
NMP	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, <i>Nitroxide Mediated Polymerization</i>
PBE	Polybutadiène Epoxydé, résine PolyBD 605E
PBO	Polyphénylène benzobisoxazole
PCR	Parties pour cent parties de résine
PEL	Panneau électroluminescent
PET	Polyéthylène téréphtalate
PGME	Propylène-glycol méthyl éther
POB	Peroxyde de benzoyle
POCS	<i>Polymerization of composite structures in free space conditions</i> , Programme ESA
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PS	Polystyrène
PTFE	Polytétrafluoréthylène
RAFT	Polymérisation par addition fragmentation réversible, <i>Reversible addition-fragmentation chain transfer</i>
Rdt	Rendement
RML	Masse perdue après reconditionnement, <i>Recovered Mass Loss</i>
RMN	Résonance magnétique nucléaire
S	Entropie
SDASA	<i>Structural Design of Advanced Solar Array</i> , Programme ESA
T _{amb}	Température ambiante
T _g	Température de transition vitreuse
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridin-1-oxyle
THF	Tétrahydrofurane
THPE-4GE	Tetraphénylolethane glycidyl ether
THPM-3GE	Tris(4-hydroxyphenyl)methane triglycidyl ether
THPM-3GE-adduct	Triphénylilmethane triglycidyl ether 2,6-tolylene diisocyanate adduct
TML	Perte de masse totale, <i>Total Mass Loss</i>
TMS	Tétraméthylsilane
TRP	Technology Research Program
ULS	<i>Ultra Light Structures</i> , Programme ESA
UV	Ultraviolet
WVR	Perte de vapeur d'eau, <i>Water Vapour Release</i>

INTRODUCTION

1. CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE DU SUJET

L'avenir de l'exploration du cosmos sera dominé par l'utilisation dans l'espace de constructions à grande échelle. Il s'agira notamment d'antennes, de voiles solaires, de panneaux solaires et de stations spatiales de grande taille en orbite terrestre, sur la Lune, Mars... A l'heure actuelle, la taille et le poids des constructions spatiales envoyées depuis la Terre sont limités par les capacités des lanceurs. Les structures gonflables Gossamer, qui peuvent être déployées en orbite terrestre offrent de grandes perspectives. Elles permettront d'obtenir d'importantes réductions de masse, de volume et de coûts de fabrication ainsi qu'à plus long terme la mise en orbite de satellites et de systèmes de très grande taille. Les matériaux dont l'usage est destiné aux structures gonflables doivent être flexibles avant et pendant le déploiement et doivent se rigidifier après le déploiement.

Dans un premier temps les avantages des structures Gossamer vont être présentés puis nous nous intéresserons aux différentes méthodes de rigidification ainsi qu'aux nombreux critères qu'il est nécessaire de prendre en considération pour la réalisation d'une structure gonflable à usage spatial. L'influence de l'environnement spatial sur le processus de rigidification sera aussi étudiée, tout cela en vue de sélectionner la chimie et les matériaux les mieux adaptés à nos projets.

1.1. Présentation des structures Gossamer

Le mot anglais « Gossamer », équivalent de l'expression française « fil d'ange » est une façon poétique de désigner les toiles d'araignées, symbole à la fois de légèreté et de résistance. Un parfait résumé des exigences de l'industrie spatiale où, compte tenu des performances limitées des lanceurs, tout est fait pour optimiser le poids des satellites. Les structures Gossamer désignent donc des structures gonflables compactes et légères qui permettent des réductions de masse et de volume importantes. Leur déploiement est contrôlable, elles sont rigidifiables en orbites et sont résistantes et durables.

Les premiers tests de structures Gossamer ont été menés dès les années 1960 avec les satellites américains ECHO, vastes ballons réfléchissants de 30 m de diamètre utilisés comme

antennes relais¹ (Figure 1). Mais faute de pouvoir adopter des formes plus élaborées que la sphère, la filière Gossamer restera longtemps à un stade embryonnaire.



Figure 1. Satellite ECHO I (NASA) : ballon réfléchissant de 30 m de diamètre utilisé comme antenne relais.

Pourtant, les avantages que ces structures ultra légères pouvaient apporter aux missions par rapport aux systèmes mécaniques existants étaient tels que l'idée ne quittera jamais l'esprit des ingénieurs du spatial. Si bien qu'aujourd'hui, grâce à l'évolution des techniques de mise en œuvre des matériaux composites, on peut réaliser des structures à la fois légères et adoptant des formes complexes.

Les structures ultra légères peuvent dès lors se transformer en autant de bras déployables, d'antennes, de panneaux solaires, de systèmes d'atténuation d'impacts et même en voiles solaires suffisamment vastes et légères pour récolter efficacement la pression des photons émis par notre étoile.^{2,3,4}

Mais les applications des structures Gossamer ne s'arrêtent pas là : ces structures gonflables, qui peuvent être déployées et rigidifiées en orbite ont un grand potentiel. Prenons par exemple la station spatiale internationale (ISS) : ses dimensions sont équivalentes à celles d'un terrain de football (108 x 45 m avec panneaux solaires) et plus de 40 vols seront nécessaires afin d'assembler la centaine d'éléments qui la composent, en effet il n'existe pas de lanceur capable de satelliser une structure de la taille de l'ISS. Cette station possède un espace habitable de 1200 m² avec une masse de 455 tonnes. Le coût du programme est estimé

¹ Cadogan, D. P.; Grahne, M. S. (ILC Dover, Inc.), Deployment control mechanisms for inflatable space structures. *33rd Aerospace Mechanisms Conference*, 19-21 May 1999.

² Grahne, M. S.; Cadogan, D. P. (ILC Dover, Inc.), Inflatable solar arrays: Revolutionary technology? *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference* 1999, 34th, 322-24.

³ Cadogan, D. P.; Stein, J.; Grahne, M. S. (ILC Dover, Inc.), Inflatable composite habitat structures for lunar and Mars exploration. *49th International Astronautical Congress*, Sept 28-Oct 2, 1998, Melbourne, Australia, IAA-98-IAA.13.2.04.

⁴ Hoyt Haight, A. E.; Allred, R. E. et al., Design and fabrication of light rigidizable inflatable wings. *47th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*, 1-4 May 2006, Newport, Rhode Island.

à 200 milliards de dollars sur 30 ans. On comprend dès lors très bien les enjeux des structures Gossamer pour les années à venir : la réalisation d'habitat spatial³ (par exemple un des projets du John Space Center -JSC- de la NASA : le JSC Mars TransHab présenté Figure 2) avec de telles structures offrirait des avantages incontestables en termes de réduction de volume, de masse et donc de coûts de fabrication et de lancement...

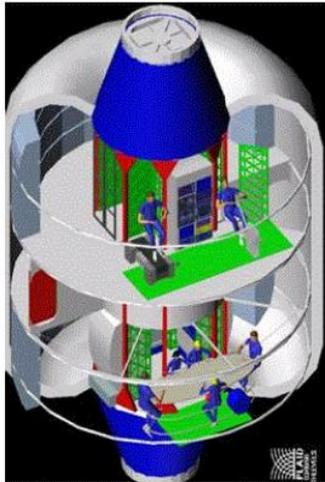


Figure 2. Mars TransHab (ILC Dover, Inc.).

Toute structure gonflable dont la durée de vie dans l'espace excédera une semaine nécessite d'être rigidifiée. En effet la structure peut être la cible d'impacts de micrométéorites et de débris spatiaux pouvant provoquer des trous et ainsi engendrer des fuites de gaz qui diminueraient la pression interne et la structure perdrait son intégrité.

Ainsi les matériaux dont l'usage est destiné aux structures gonflables doivent être flexibles avant et pendant le déploiement et doivent se rigidifier après le déploiement. Les facteurs pouvant déclencher la rigidification sont variés : il peut s'agir de chaleur, de froid, d'irradiation UV ou visible, et même du gaz de gonflage lui-même.

1.2. Description des différentes techniques de rigidification

Les résultats des nombreuses études réalisées ces 45 dernières années sur les matériaux rigidifiables ont permis d'identifier différentes techniques de rigidification compatibles avec l'environnement spatial.^{5,6,7} Ces technologies peuvent être employées pour fabriquer de nombreuses formes comme des tubes, des tores, des structures paraboliques...

⁵ Cadogan, D. P.; Grahne, M. S.; Mikulas, M., Inflatable space structures: a new paradigm for space structures design. 49th International Astronautical Congress, Sept 28-Oct 2, 1998, Melbourne, Australia.

Les technologies de rigidification peuvent être classées selon la nature du phénomène qui induit la rigidification : rigidification mécanique, physique ou chimique.

1.2.1. Rigidification mécanique

La rigidification mécanique est obtenue en étirant un laminé polymère/aluminium au dessus de son seuil de déformation plastique. Dans cette méthode un matériau laminé est fabriqué avec une couche d'aluminium ductile à son centre. Un film polyimide (Kapton) est placé des deux côtés de l'aluminium. Le tube est gonflé et rigidifié en induisant, par des forces de pression, une contrainte supérieure à la contrainte d'élasticité du laminé. Une fois la pression enlevée, l'aluminium sous contrainte maintient la forme et la rigidité de la structure. Le gaz de gonflage est alors évacué dans l'espace. Ce procédé présente plusieurs avantages parmi lesquels sa réversibilité, sa simplicité, sa prévisibilité et sa rapidité. De plus il ne nécessite pas d'énergie supplémentaire, possède une bonne durabilité dans l'espace et n'exige pas de contrainte spécifique pour le stockage. Cependant, l'anisotropie des contraintes et la nécessité d'un contrôle précis des niveaux de pressurisation sont des points délicats si l'on envisage d'appliquer cette technique pour des objets cylindrique ou torique.

1.2.2. Rigidification physique

La rigidification physique est obtenue par transition de phase (en refroidissant un matériau en dessous de sa température de transition vitreuse), ou en utilisant des matériaux à mémoire de forme ou encore par évaporation de solvant.

Le principe de la méthode de rigidification « Sub- T_g » est de refroidir un matériau en dessous de sa température de transition vitreuse, la matrice se durcit rigidifiant ainsi la structure.⁸ Les matériaux peuvent être synthétisés avec des températures de transition vitreuse (T_g) adaptées aux besoins des différentes missions. La réversibilité de cette technique, sa simplicité et son faible besoin en énergie en font une méthode attractive. Cependant, le besoin

⁶ Cadogan, D. P.; Scarborough, S. E.; De, F., Rigidizable materials for use in Gossamer space inflatable structures. *42nd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference and Exhibit AIAA Gossamer Spacecraft Forum*, April 16-19, **2001**, Seattle, WA.

⁷ Cassapakis, C.; Thomas, M. (L'Garde, Inc.), Inflatable structures technology development overview. *AIAA 95-3738*, **1995**, Tustin, CA.

⁸ Guidanean, K.; Lichodziejewski, D. (L'Garde, Inc.), An inflatable rigidizable truss structure based on new sub- T_g polyurethane composites. *AIAA 02-1593*, **2002**.

d'un parfait contrôle de la température ainsi que les coefficients d'expansion des résines représentent de sérieux inconvénients.

Depuis une dizaine d'années, ILC Dover développe la technologie des matériaux composites à mémoire de forme.⁹ Ces matériaux utilisent un processus réversible de chauffage qui permet à la structure de se plier et de se déplier à de nombreuses reprises pour des essais au sol avant le lancement et le déploiement dans l'espace. Les matériaux sont d'abord consolidés à une température très élevée (T_s) pour leur donner leur forme géométrique. C'est la forme que la structure reprendra naturellement en cas de chauffage au-dessus de sa T_g . Le matériau est chauffé au-dessus de sa T_g , mais pas au-dessus de sa température de mise en forme (T_s), afin de le rendre flexible et de pouvoir le plier en petits volumes. Après refroidissement, la structure garde sa forme pliée. Avant le déploiement dans l'espace (ou pendant les opérations au sol), la structure pliée est à nouveau chauffée au-dessus de sa T_g , afin de la rendre suffisamment souple pour être déployée par gonflage. Il s'agit d'un procédé relativement complexe qui limite la taille globale de la structure. Le déploiement dans l'espace nécessite une répartition équitable de l'énergie et des fonctions de contrôle, afin que le chauffage soit le plus uniforme possible.

La rigidification d'une structure peut également être obtenue grâce à l'évaporation d'un solvant. Ceci présente des inconvénients vis-à-vis du dégazage de ce solvant dans le vide spatial.

1.2.3. Rigidification chimique

Le recours à l'activation thermique d'une réaction chimique est une méthode classique utilisée pour la rigidification des matériaux composites à usage spatial.

Les composites thermodurcissables représentent une classe de matériaux rigidifiables qui offrent d'excellentes performances structurales et une flexibilité dans la conception. Le composite est constitué d'un renfort fibreux qui est imprégné d'une résine polymère thermodurcissable (par exemple une résine époxy avec une amine aromatique ou un amide). La résine durcit chimiquement, ou réticule, après avoir été chauffée à une température

⁹ Cadogan, D. P.; Scarborough, S. E. et al., Shape memory composite development for use in Gossamer space inflatable structures. *43rd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference and Exhibit AIAA Gossamer Spacecraft Forum*, April 22-25, **2002**, Denver, CO.

spécifiée et maintient ainsi sa forme et ses propriétés structurales. La durée de traitement nécessaire dépend du matériau sélectionné pour la matrice, et peut aller de une à plusieurs heures. Plusieurs méthodes sont efficaces pour fournir la chaleur nécessaire, notamment le rayonnement solaire ou l'utilisation d'éléments chauffants intégrés (qui permettent un contrôle optimum du processus de rigidification). Cependant les inconvénients majeurs de cette technique sont la quantité importante d'énergie qu'il faut fournir pour chauffer la structure, le poids supplémentaire dû aux éléments chauffants qui doivent être intégrés et la non réversibilité du procédé (une seule réaction de rigidification peut être réalisée).

Une autre voie permettant de déclencher une réaction de rigidification dans un matériau composite consiste à utiliser un gaz de gonflage contenant un activateur chimique.^{10,11} Dans cette approche, la structure est constituée d'un matériau laminé imprégné d'une résine et le catalyseur se trouve dans le gaz de gonflage. Avant que ce dernier ne soit introduit, la structure est souple pour le déploiement. Le matériau est un composite renforcé de fibres qui est pré-imprégné avec une résine, et enveloppé, si nécessaire, de films protecteurs afin de réduire l'adhérence. Le film du pli intérieur doit être très perméable au catalyseur, et l'épaisseur du laminé doit être limitée afin de garantir une bonne migration du catalyseur et ainsi déclencher la rigidification.

Le catalyseur gazeux peut être utilisé pour amorcer et/ou accélérer la réaction. L'inconvénient de cette solution est qu'un système secondaire de distribution du gaz doit être mis en œuvre sur la structure Gossamer.

La dernière technique de rigidification envisagée est le traitement de composites par voie photochimique^{12,13,14,15} (UV ou visible). L'énergie UV ou visible, provenant soit

¹⁰ Bernasconi, M. C.; Köse, S, The space-rigidized thermal shield for the ESA Far Infrared Telescope (FIRST). *3rd European Symposium on Space Thermal Control and Life Support System*, October 6 **1988**, Noordwijk (NL). Also: ESA SP 288, 165-73.

¹¹ Bernasconi, M. C.; Rits, W. J., Inflatable space rigidized support structures for large spaceborne optical interferometer systems. IAF338 89, *40th International Astronautical Congress*, October 7-13 **1989**, Noordwijk (NL). Also: Acta Astronautica 22, 145-53.

¹² Allred, R. E.; Hoyt Haight, A. E.; Harrah, L. A.; McElroy, P. M.; Wise, R. *et al.* Inflatable spacecraft using Rigidization On Command concept. *41st AIAA /ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*, April **2000**, Atlanta, Georgia (AIAA-2000-1637).

¹³ Allred, R. E.; Hoyt Haight, A. E.; McElroy, P. M.; Scarborough, S., *et al.*, UV rigidized carbon-reinforced isogrid boom for Gossamer applications. *AIP Conf. Proc.* **2002**, 608, (Space Technology and Applications International Forum (STAIF 2002)), 406-13.

¹⁴ Allred, R. E.; Hoyt Haight, A. E.; McElroy, P. M.; Scarborough, S., *et al.*, Resin and manufacturing development for light curing inflatable composite booms. *45th AIAA /ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*, April **2004**, Palm Springs, California (AIAA-2004-1659).

directement du soleil ou d'une source à l'intérieur même de la structure, est utilisée pour activer la réaction de polymérisation et ainsi rigidifier la structure. L'utilisation de l'énergie solaire permet de simplifier le système en réduisant (ou même en éliminant) la quantité d'énergie à fournir par l'engin spatial pour rigidifier le composite mais dans ce cas il en résulte une perte de contrôle du processus pouvant conduire à des inégalités de traitements, des déformations...

La résine peut être conçue de manière à être réactive sur des domaines variés de longueurs d'ondes du spectre en utilisant un photo-amorceur cationique. Le matériau est un composite constitué d'une matrice de résine, telle qu'une résine époxy ou polyester, et un renforcement de fibres, qui permet une certaine souplesse dans la conception de la structure en modifiant l'épaisseur, l'enchevêtrement... La durée de traitement peut varier de quelques minutes à plusieurs heures selon la nature de la résine et la température du composite durant la rigidification. Les matériaux résultant d'une polymérisation photo-amorcée sont les équivalents de thermodurcissables issus d'un processus irréversible.

1.2.4. Conclusion

De nombreuses techniques de rigidification ont été envisagées et évaluées : rigidification mécanique de laminés polymère/aluminium, rigidification « Sub- T_g », matériaux composites à mémoire de forme, évaporation de solvant, l'utilisation de catalyseurs gazeux, la polymérisation par voie thermique et par voie photochimique. Toutes ces méthodes possèdent leurs avantages mais aussi leurs inconvénients. Afin de sélectionner les meilleures méthodes pour la réalisation d'une structure tubulaire de panneau solaire compatible avec les structures Gossamer, un ensemble de critères d'évaluation doit être considéré.

1.3. Evaluation des technologies et choix des méthodes de rigidification

Les structures gonflables rigidifiables en orbite doivent répondre à un cahier des charges très exigeant. Pour chaque phase de vie d'une structure Gossamer (non rigidifiée,

¹⁵ Allred, R. E.; Hoyt Haight, A. E.; McElroy, P. M.; Scarborough, S., *et al.*, Design and fabrication of light rigidizable inflatable wings. 47th AIAA /ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference, May 2006, Newport, Rhode Island (AIAA-2006-1695).

pendant la rigidification et dans l'état final rigidifié) de nombreux critères sont à prendre en considération (Figure 3).¹⁶

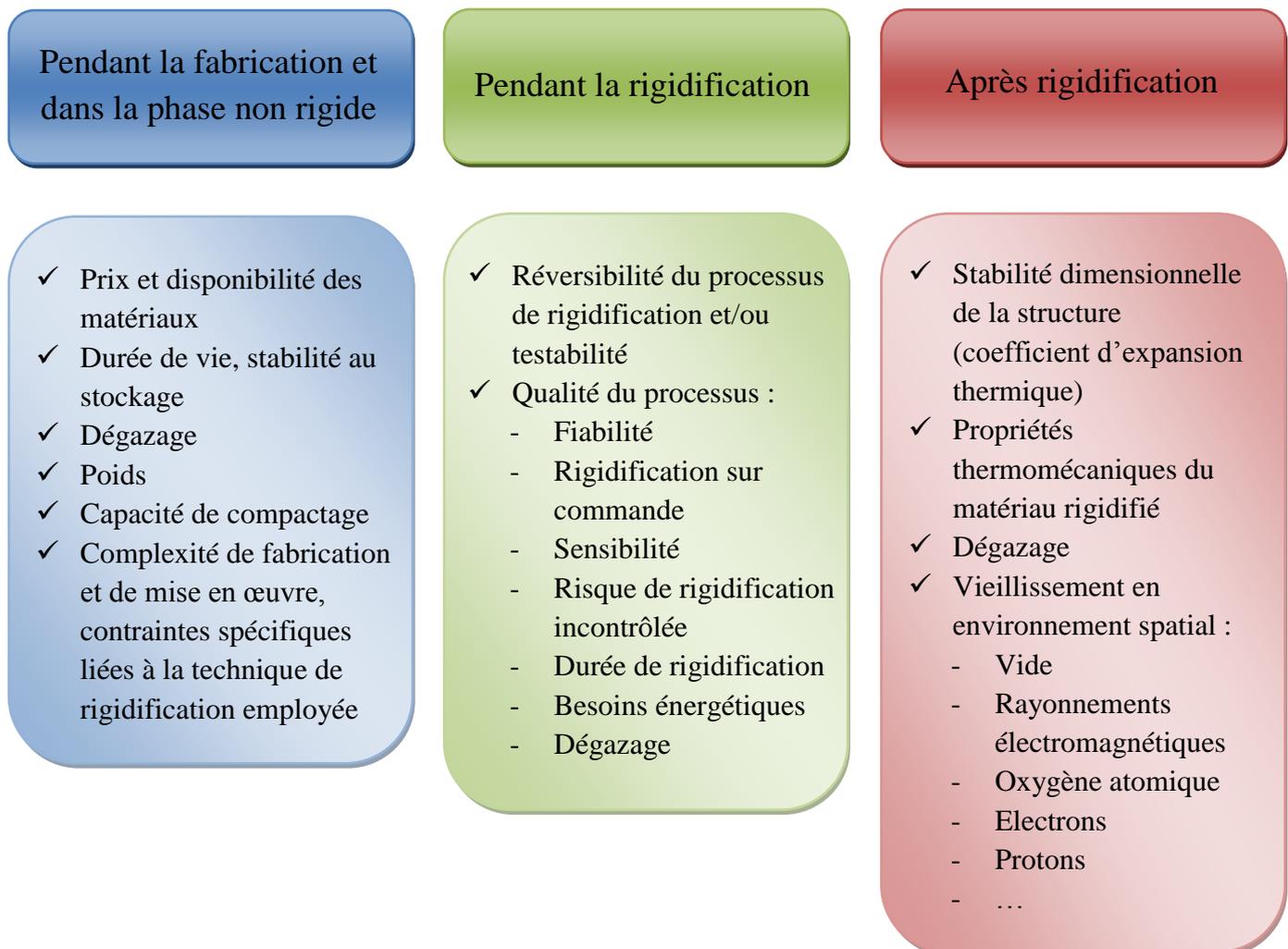


Figure 3. Critères à prendre en considération pour chaque phase de vie d'une structure Gossamer.

Un aspect important des technologies Gossamer réside dans le poids de la structure, il ne faut donc pas négliger cet aspect dans la sélection de la technologie de rigidification. La réversibilité de la rigidification est aussi souvent considérée comme une caractéristique supplémentaire très intéressante à exploiter. Cependant, l'applicabilité de tels concepts sur de grandes structures paraît assez compliquée à mettre en œuvre, les critères les plus importants étant la fiabilité de la technique de rigidification et ses besoins en énergie.

Les critères de second ordre à ne pas négliger sont le coût (coût des matériaux mais aussi coût de fabrication) et les propriétés mécaniques des structures rigidifiées.

¹⁶ Defoort, B.; Peypoudat, V.; Bernasconi, M. C.; Chuda, K.; Coqueret, X., Recent advances in the rigidization of Gossamer structures. *Computational Methods in Applied Sciences* **2005**, 3, (Textile Composites and Inflatable Structures), 259-83.

Le choix de la technique de rigidification va dépendre fortement de l'application visée et des exigences qui lui sont associées. Astrium-ST a mis en évidence¹⁷ :

- ✓ l'intérêt de la rigidification mécanique (laminé polyimide / aluminium) pour des applications de désorbitation d'objets spatiaux en fin de vie, notamment car cette technique présente l'avantage d'être passive (pas de besoin en énergie). Cette technologie est actuellement développée avec le CNES et présente un intérêt fort dans le cadre des nouvelles réglementations associées aux débris spatiaux ;
- ✓ l'intérêt de la polymérisation chimique, thermique ou photochimique, pour des applications où les exigences thermomécaniques sont supérieures ; comme des panneaux solaires où la tension des membranes avec des cellules solaires s'applique sur la structure porteuse. Astrium-ST développe ces technologies dans le cadre de programmes de recherche interne et de programmes avec l'Agence spatiale européenne (ESA). La voie photochimique étant potentiellement plus performante en terme d'énergie ;
- ✓ l'intérêt des technologies de type « Sub-T_g » en voie alternative des technologies de polymérisation en orbite.

Toutefois les conditions de l'environnement spatial ont une influence parfois destructive sur les matériaux polymères. Les conditions de traitement des matériaux composites à matrice polymère dans l'espace diffèrent radicalement des conditions ordinaires sur terre.

L'influence des différents constituants de l'environnement spatial, ainsi que leurs effets synergiques, doivent être bien compris pour permettre une sélection optimale des polymères pour des projets spécifiques.

1.4. Influence de l'environnement spatial sur le processus de polymérisation

L'environnement spatial est un milieu très inhospitalier pour les matériaux composites à matrice polymère notamment à cause des rayonnements solaires, du vide spatial, de l'action du plasma, de l'oxygène atomique, des micrométéorites et débris... La structure rigidifiable doit pourtant être compatible avec l'environnement spatial avant, pendant et après la rigidification.

¹⁷ Defoort, B., Review of rigidization technologies for flexible-wall expandable space structures. *Textile Composites and Inflatable Structures*, E. Oñate and B. Kröplin (Eds), CIMNE, **2003**, Barcelona.

1.4.1. Influence du rayonnement solaire et de l'oxygène atomique

En orbite basse terrestre (à partir de 200 ~ 700 km d'altitude), l'atmosphère neutre est principalement constituée d'oxygène atomique (ATOX) (80%) et de molécules d'azote (20%). L'oxygène atomique, qui est formé par la photodissociation de l'oxygène moléculaire dans la haute atmosphère, constitue une menace pour les matériaux polymères car il peut occasionner d'importants niveaux d'érosion.

Le soleil émet des rayonnements électromagnétiques dans une très large gamme de longueurs d'onde, de 10^{-2} à 10^{-4} μm et couvrant les domaines de rayonnement Gamma, X, ultraviolet, visible et infrarouge, qui peuvent amorcer divers processus de dégradation du composite.¹⁸

1.4.2. Influence du vide spatial

Une des spécificités de l'environnement spatial est liée au vide. L'altitude des orbites basses (LEO pour *Low Earth Orbit*) varie de 90 à 1000 km. A l'altitude de 300 km (altitude habituelle pour la plupart des vols spatiaux), l'atmosphère de la terre devient très ténue avec une pression plus d'un milliard de fois plus faible qu'au sol : la pression atmosphérique est de l'ordre de 10^{-5} Pa et jusqu'à 10^{-9} Pa dans l'espace lointain.¹⁹ Pour une mission à une orbite géostationnaire (GEO pour *Geostationary Earth Orbit*), la distance du vaisseau à la Terre est de 360 000 à 420 000 km, à cette distance la pression équivaut à 10^{-9} - 10^{-11} Pa.

Les matériaux dont la tension de vapeur est supérieure à la pression ambiante dégazent, c'est-à-dire s'évaporent ou se subliment lentement. Ce phénomène est d'ailleurs très contraignant dès lors que l'on veut produire sur terre un vide poussé ; il faut choisir des matériaux en contact avec ce vide présentant des tensions de vapeur très faibles. Il en résulte en particulier que le vide spatial est difficile à simuler. La tension de vapeur d'un matériau donné est d'autant plus grande que la température est élevée ; la prédiction du phénomène de dégazage est donc très liée aux aspects thermiques.

L'effet du vide poussé combiné à des hautes températures est utilisé pour l'analyse des processus de dégazage pour les matériaux à application spatiale.

¹⁸ TRP POCS *Polymerisation of composite structures in free-space conditions*, TN-1 Trade-off and selection of the composite structure. EADS-ST Document 2006, ESTEC/Contract N°19226/05/NL/SFe.

¹⁹ Kondyurin, A.; Lauke, B.; Kondyurina, I.; Orba, E., Creation of biological module for self-regulating ecological system by the way of polymerization of composite materials in free space. *Advances in Space Research* 2004, 34, (7), 1585-91.

La quantification du processus de dégazage pour les matériaux à usage spatial est possible selon une norme ESA (ECSS-Q-70-02) qui définit la procédure d'analyse suivante : 24h à 125°C à une pression de 10^{-3} Pa. Les matériaux doivent d'une part être peu « évaporables » (perte en masse -TML- inférieure à 1% à 125°C), d'autre part être peu condensables (la partie condensable -CVCM- à 25°C des produits évaporés doit être inférieure à 0,1%). Cette exigence est encore plus sévère lorsque les structures se situent à côté d'optiques.

Sous un vide poussé, les composants à faible masse molaire peuvent s'évaporer, en particulier sur le côté exposé au rayonnement solaire, où la température de la surface est élevée. La vitesse d'évaporation sous un vide poussé est décrite par la formule de Langmuir (Équation 1) avec M masse molaire de la vapeur, T la température (K), P la pression de vapeur saturante (équation de Clausius-Clapeyron).²⁰

$$W(g.cm^{-2}.s^{-1}) = \left(\frac{P}{17,14} \right) \cdot \left(\frac{M}{T} \right)^{0,5}$$

Équation 1.

Sous l'action prolongée du vide, la stœchiométrie des composants de la matrice à faible masse molaire peut être modifiée (par exemple diminution de la concentration en agent durcissant) et ainsi entraîner une sous-polymérisation et les propriétés mécaniques du matériau composite en seront amoindries.²¹ Des problèmes de pollution de l'environnement (optique, électronique, électrique, capteurs...) peuvent également avoir lieu. Il est donc primordial pour une application à usage spatial de choisir des matériaux à faible taux de dégazage.

1.4.3. La microgravité

La microgravité peut affecter le processus de polymérisation qui assure la rigidification des structures gonflables. Par rapport à des expériences au sol, des conditions 0-g affectent le cours de divers processus élémentaires en limitant l'importance de la thermique et de la convection dans des systèmes liquides homogènes ou hétérogènes.¹⁸ Les principaux éléments susceptibles d'être affectés par l'absence de gravité concernent des réactions et des phénomènes avec des supports homogènes, dans des systèmes hétérogènes et aux interfaces.

²⁰ Kondyurina, I.; Kondyurin, A.; Lauke, B.; Figiel, L.; Vogel, R.; Reuter, U., Polymerisation of composite materials in space environment for development of a Moon base. *Advances in Space Research* **2006**, 37, (1), 109-15.

²¹ Kondyurin, A.; Kostarev, K.; Bagara, M., Polymerization processes of epoxy plastic in simulated free space conditions. *Acta Astronautica* **2001**, 48, (2-3), 109-13.

Certains effets ont été rapportés sur les mécanismes de polymérisation : étapes élémentaires de croissance des mécanismes avec incidences sur la longueur de la chaîne cinétique, la tacticité et la microstructure, distribution de comonomères... Le durcissement des matrices polymères de matériaux composites pour des structures rigidifiables en orbite est basé sur la réticulation qui se produit généralement d'une manière hétérogène avec de nombreux défauts microstructuraux et une activation anisotrope (pénétration de la lumière, diffusion de chaleur). Dans de telles conditions, évidemment très loin des conditions expérimentales idéales généralement nécessaires pour mettre en évidence des effets gravitationnels, de très légères différences sont attendues sur le cours de la polymérisation, ainsi que sur la structure et les propriétés du matériau réalisé en orbite. Ainsi, nous estimons que les effets de la microgravité sont des paramètres de second ordre sur le procédé de rigidification par rapport aux radiations et à l'environnement thermique.

1.4.4. Micrométéorites et débris

Tous les satellites sont exposés à un flux de particules dont l'origine est soit naturelle (micrométéorites), soit due à l'activité spatiale elle-même (débris).

Les particules de petites tailles produisent un effet de « sablage » qui conduit à une augmentation de la diffusion lumineuse et à une modification des propriétés thermiques (absorptivité, émissivité) des matériaux. Elles peuvent également produire un délaminage des matériaux composites multiples et des structures multicouches.

Les particules plus grosses peuvent conduire à la formation de trous dans les structures gonflables. Cela n'affecte pas directement le processus de polymérisation, mais peut générer des fuites dans la structure. Le problème qui doit être examiné en premier comprend la conception de la structure (compensation des fuites), mais aussi la compatibilité du processus de traitement avec le gaz de gonflage. La sensibilité de ce processus de traitement et des matériaux au gaz de gonflage doit être considérée.

1.4.5. Conclusion

Réaliser une réaction de polymérisation en orbite n'est donc pas chose simple ! Fort heureusement, la compatibilité de la structure avec certaines contraintes environnementales peut être satisfaite grâce à des couches dédiées situées autour de la structure lors de son stockage, de son déploiement et de sa rigidification, et non pas directement par le matériau

composite rigidifiable. Dans le cadre de la présente étude le matériau composite polymérisé en orbite est en sandwich entre deux films minces de polyimide, comme indiqué sur le Schéma 1, ce qui permet le découplage des fonctions.

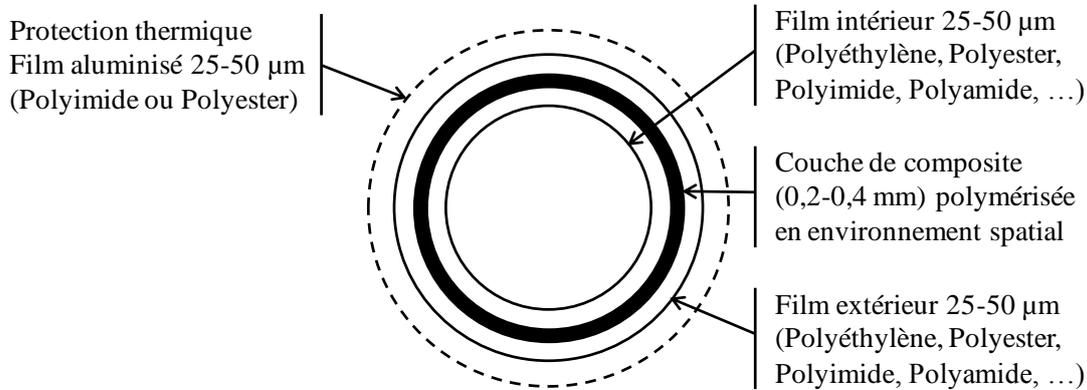


Schéma 1. Représentation générale de la structure gonflable et rigidifiable.

La principale fonction de la couche interne est d'assurer l'étanchéité (imperméabilité au gaz de gonflage) jusqu'à l'achèvement du processus de rigidification. Nous allons donc supposer qu'il n'y a pas d'obligation pour les matériaux rigidifiables en termes de perméabilité et de compatibilité chimique vis-à-vis du gaz de gonflage. La seule condition requise sera en terme de compatibilité du matériau rigidifiable avec la couche interne.

Le rôle de la couche externe est de maintenir les charges mécaniques circonférentielles, d'éviter le collage de la couche composite sur elle-même ou sur d'autres composants dans l'état plié, et de protéger la couche composite contre l'environnement dans diverses phases de vie (fabrication, stockage...). Comme pour la couche interne, la couche externe doit conserver son intégrité avant, pendant le processus de rigidification, mais aussi pendant toute la durée de l'utilisation de la structure. Cette couche n'est pas étanche pour éviter le piégeage de gaz entre les couches de la structure.

Par conséquent certaines contraintes de l'environnement spatial peuvent être fortement réduites, comme l'influence de l'oxygène atomique et des rayonnements solaires, grâce au design de la structure et notamment à l'utilisation de films protecteurs qui prennent en sandwich le matériau composite. Nous avons également vu que l'influence de la microgravité sur le processus de rigidification pouvait être négligée. En revanche, le vide spatial qui représente sans doute la contrainte majeure pour le choix des matériaux, impose de sélectionner des matériaux à faible teneur en composés volatils. La température est le deuxième paramètre qui aura une influence clé sur le processus de rigidification.

1.5. Objectifs de l'étude, choix de la chimie et des matériaux

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'objectif était de trouver une ou plusieurs solutions génériques permettant de répondre aux besoins déclinés dans des projets ESA / Astrium-ST.

Il s'agissait de développer une technologie permettant le durcissement en orbite d'un composite multicouche (Schéma 2) par voie photochimique (rayonnement visible ou ultraviolet) et/ou par voie thermique.

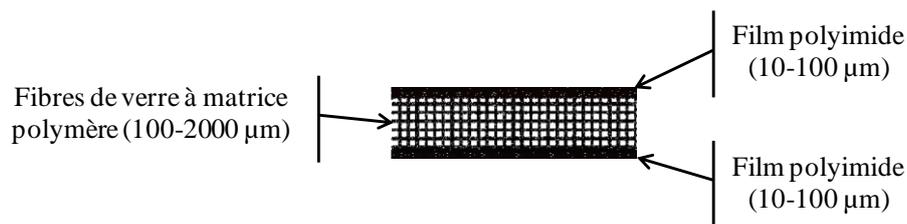


Schéma 2. Composite renforcé d'un tissu de fibres de verre en sandwich entre deux films de polyimide.

Le laboratoire, en partenariat avec Astrium-ST, travaillait déjà sur ce projet depuis plusieurs années avant mon arrivée. Ainsi des études antérieures ont permis de sélectionner des résines et des amorceurs compatibles avec ce type d'application.

1.5.1. Choix de la chimie : cationique vs radicalaire

Il existe essentiellement deux types de systèmes capables de polymériser sous rayonnement UV/visible : l'un basé sur un mécanisme radicalaire, l'autre sur un mécanisme cationique. Ces deux types de polymérisation peuvent être déclenchés photochimiquement par des amorceurs adéquats.

La majorité des produits commerciaux destinés aux photopolymérisations sont de type radicalaire et utilisent essentiellement des composants de type acrylique (acrylate). Les systèmes radicalaires sont les plus polyvalents en ce qui concerne les caractéristiques des produits car de nombreux monomères et oligomères différents sont disponibles et permettent ainsi d'obtenir les caractéristiques désirées. Avec un mécanisme radicalaire, la polymérisation s'arrête pratiquement aussitôt que l'irradiation est interrompue. Les mécanismes radicalaires sont également soumis à l'inhibition de l'oxygène, ce qui signifie que l'oxygène de l'air empêche les molécules à la surface de polymériser, ce qui laisse un réseau partiellement réticulé.

Les systèmes cationiques sont constitués de matériaux époxy et/ou vinyle éther plutôt que des composants acryliques. Dans ce cas, la possibilité d'adapter les propriétés est limitée étant donnée la variété restreinte de monomères et d'oligomères disponibles pour ces systèmes. Mais contrairement aux systèmes radicalaires, certaines réactions se poursuivent après que l'exposition à la source lumineuse ait été arrêtée, avec cependant une évolution parfois minime qui peut nécessiter une activation thermique ultérieure pour être efficace. Les systèmes cationiques ne sont pas très sensibles à l'inhibition par l'oxygène, mais sont facilement contaminés par l'humidité et les agents nucléophiles. Le mécanisme cationique semblait donc être le plus avantageux et a donc été retenu.

1.5.2. Choix des amorceurs pour la réticulation par voie photochimique

La photopolymérisation cationique présente de nombreux avantages parmi lesquels une rigidification sur commande, la rapidité du processus, la bonne stabilité au stockage des formulations mais aussi et surtout le caractère pseudo-vivant de la polymérisation (les centres actifs cationiques ne donnent pas lieu à des réactions de terminaison par combinaison, de sorte que, une fois amorcée, la réaction pourra se produire dans l'obscurité).

En 2003, les études se sont portées sur la rigidification par polymérisation UV à travers une membrane constitutive de la structure transparente, laissant donc passer les rayonnements UV. Ces travaux ont conduit en octobre 2003 à la réalisation d'un démonstrateur de déploiement et de rigidification de 2 m de long polymérisé en quelques heures grâce à l'énergie solaire.

Mais comme nous l'avons vu précédemment, l'emploi de films protecteurs en polyimide pour isoler les matériaux constitutifs de ces structures de leur environnement spatial est nécessaire pour éviter une dégradation du composite. Ces films polyimides induisent alors des contraintes sur la fenêtre spectrale disponible pour activer un photo-amorceur. Le véritable point clé de ces travaux était donc de mettre au point une formulation chimique polymérisant à travers des membranes polyimides. Pour une exploitation efficace de la lumière incidente, le spectre d'absorption du photo-amorceur doit être ajusté aux caractéristiques spectrales du système complet, incluant les films protecteurs et la source lumineuse.

Ainsi une formulation permettant le déclenchement de la réaction par irradiation à des longueurs d'onde appartenant au domaine du visible a été mise au point. L'utilisation d'un sel de diaryliodonium associé au pérylène (photosensibilisateur) a permis la réticulation de résines époxy par exposition à un faisceau de lumière visible filtré avec un film Upilex de 25

μm d'épaisseur. Ces travaux ont été validés par la réalisation d'un démonstrateur de rigidification à base de composite fibres de verre / matrice polymère qui a rigidifié en quelques heures (irradiation à travers un film Upilex). Ainsi, la faisabilité de la rigidification sous un rayonnement de photons visibles à travers un film polyimide a été démontrée.²²

Par la suite, la probable utilisation de film Kapton d'épaisseur 50 μm dans la structure rigidifiable a rendu nécessaire la recherche d'un système photo-amorceur plus réactif que celui déjà mis au point précédemment.²³

Le laboratoire disposait d'un échantillon d'hexafluorophosphate de cyclopentadiényl Fe-arène (Irgacure 261, Ciba) qui, au cours d'essais préliminaires, s'est révélé plus efficace que le système sel d'iodonium et pérylène développé précédemment. Le choix a donc été fait d'utiliser comme amorceurs des sels de complexes Fe-arène, composés qui ont fait l'objet de développements par Ciba dans les années 80.²⁴

Ces produits ne sont pas ou plus commercialisés mais sont tombés dans le domaine public. La synthèse de ces produits à partir de ferrocène commercial paraissait faisable à l'échelle de quelques dizaines de grammes. La possibilité de changer la nature des groupes aromatiques présents dans le complexe offrait de plus la possibilité de déplacer le domaine d'absorption de ces sels et, éventuellement de développer des produits originaux présentant des caractéristiques intéressantes pour le projet Gossamer d'Astrium-ST.

Parmi les diverses approches basées sur des processus d'amorçage direct ou par photosensibilisation, la photolyse de sels de cyclopentadiényl Fe-arène s'est révélée particulièrement efficace et compatible avec les exigences de l'application considérée. Cette méthode originale de polymérisation cationique de matrices à base époxy amorcée par un acide de Lewis photolatent a été brevetée.²⁵ L'amorceur a été utilisé, dans le cadre d'un projet ESA²⁶ pour la démonstration du déploiement et de la rigidification au sol d'un démonstrateur de panneau solaire de 3,20 m de haut (Figure 4).

²² Jesus, E., Rapport de stage (stagiaire ingénieur 2^{ème} année de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, stage effectué du 31/06/2003 au 19/12/2003 sous la direction de X. Coqueret et B. Defoort). Rigidification d'une structure Gossamer par polymérisation amorcée sous rayonnement UV.

²³ Coqueret, X., Rapport LCOM de fin d'étude, Photopolymérisation sous lumière visible de résine époxy, **2004**.

²⁴ Meier, K.; Bühler, N.; Zweifel, H.; Berner, G.; Lohse, F., Curable compositions containing metallocen complexes, activated primers obtained from them and their use. **1983** Eur. Pat. 0094915 Brevet Ciba-Geigy.

²⁵ Defoort, B.; Coqueret, X.; Lacour, D., Rigidification de structures à déploiement par gonflage en particulier à usage spatial. **2004**, French Patent Application n° 2.876.983. Rigidization of structures to be deployed by inflating, particularly for use in space. **2006**, PCT Patent WO 2006 043009.

²⁶ TRP SDASA *Structural Design of Advanced Solar Array*, ESTEC/Contract N° 16717/03/NL/CH.



Figure 4. Démonstrateur de panneaux solaires SDASA (*Structural Design of Advanced Solar Array*) en configuration pliée (gauche) et déployée (droite).

1.5.3. Choix des amorceurs pour la réticulation par voie thermique

La polymérisation par voie thermique de systèmes époxy fait généralement appel à des amorceurs thermiques de type amine ou anhydride. Les formulations comprennent deux ou trois composants : la résine, l'amorceur et parfois un accélérateur.

Les composants doivent être mélangés à une température donnée (en fonction du système), et polymérisés après une durée allant de 30 min à 6 mois au maximum. Quelques nouveaux systèmes ont une durée de stockage allant jusqu'à un an et la durée de polymérisation est de plusieurs heures à une température assez élevée. Les principaux inconvénients de ces systèmes sont liés aux exigences de stabilité au stockage pour notre application et à la longue durée de traitement à haute température (besoins en énergie relativement importants).

De nouveaux systèmes de résines / amorceur latent (Schéma 3) sont cependant mis au point pour améliorer la réactivité de la résine sans porter préjudice à la stabilité du système à température ambiante.

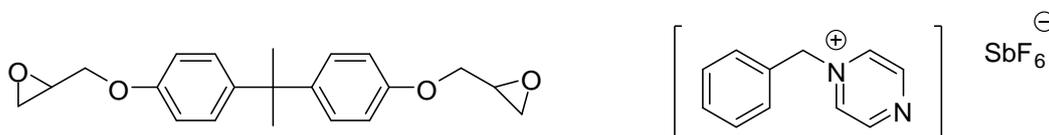


Schéma 3. Résine époxy type et l'amorceur thermique latent utilisé.

Un tel système passe d'un état très stable à une relativement basse température ($0 < \pi < 10\%$ après 120 min à 50°C) à un état très réactif à une température élevée (π atteint environ 98% après seulement 20 min à 180°C).²⁷

Cette propriété de l'amorceur latent est très intéressante pour les applications dans le domaine des structures Gossamer pour lesquelles une longue stabilité au stockage dans l'état non polymérisé est nécessaire (plusieurs années), avec un rapide processus de polymérisation. Toutefois, l'amorceur activé thermiquement possède généralement une très haute température d'activation.

1.6. Conclusion

En tenant compte du cahier des charges très exigeant auquel doivent répondre les structures rigidifiables en orbite, nous avons sélectionné, parmi toutes les techniques de rigidification existantes, deux technologies compatibles avec nos applications : les rigidifications chimiques par voie thermique et par voie photochimique.

Le design de la structure, et notamment l'utilisation de films protecteurs qui prennent en sandwich le matériau composite, permet de s'affranchir de certaines contraintes de l'environnement spatial telles que les rayonnements solaires et l'oxygène atomique. Toutefois, le vide et la température qui constituent les principales contraintes de l'environnement spatial, imposent de sélectionner des matériaux à faible teneur en composés volatils.

L'utilisation de films polyimides protecteurs induit des contraintes sur la fenêtre spectrale disponible pour activer un photo-amorceur. Les recherches se sont donc orientées vers des systèmes de photo-amorceurs répondant à une activation sous lumière visible de longueur d'onde supérieure à 550 nm. Ainsi, la polymérisation de résines époxy amorcées par des complexes de cyclopentadiényl Fe-arène a été retenue comme voie photochimique privilégiée pour la rigidification des structures. Le mécanisme cationique de cette chimie permet, grâce à son caractère pseudo-vivant, de maîtriser l'avancement de la polymérisation de résines par un traitement thermique post-irradiation.

En ce qui concerne la polymérisation par voie thermique, la principale contrainte est liée aux exigences de stabilité au stockage pour notre application, sans oublier que la réaction

²⁷ Park, S.-J.; Seo, M.-K., Influence of catalyst content on the thermal and mechanical properties of epoxy resins initiated by a cationic latent thermal catalyst at elevated temperatures. *Macromolecular Materials and Engineering* **2003**, 288, (11), 894-99.

doit se faire à moindre coût énergétique (plus la durée de traitement à haute température est longue, plus les besoins en énergie sont élevés). C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers des systèmes résines époxy / amorceur thermique latent (de type sel de benzyl-pyrazinium représenté sur le Schéma 3) qui présentent une réactivité élevée sans porter préjudice à la stabilité à température ambiante.

2. LA POLYMERISATION DE RESINES EPOXY AMORCEE PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE

La photopolymérisation des époxydes étant la voie principale retenue pour la rigidification des structures, ses principes généraux vont être brièvement présentés dans cette partie.

L'activation photochimique est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer des espèces réactives et amorcer ainsi des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux. C'est dans le domaine des polymères que cette technologie a connu son développement industriel le plus important en raison des nombreux avantages liés à ce type d'amorçage, notamment la rapidité du processus et sa sélectivité spatiotemporelle. La polymérisation sous rayonnement UV, ou photopolymérisation de monomères multifonctionnels (*UV-radiation curing*), a trouvé ses principaux débouchés dans le domaine du traitement de surface de matériaux par des revêtements protecteurs, les arts graphiques et, en électronique, pour la réalisation de microcircuits.²⁸ Dans toutes ces applications, l'objectif principal est d'obtenir rapidement des polymères fortement réticulés présentant une grande résistance aux agents chimiques et les propriétés mécaniques requises.

La polymérisation cationique présente deux avantages : la rapidité et l'insensibilité à l'oxygène. Elle est surtout utilisée pour polymériser les systèmes époxydes et aussi les éthers vinyliques.

2.1. Les photo-amorceurs cationiques

De nombreux photo-amorceurs cationiques sont disponibles.²⁹

²⁸ Dufour, P., State-of-the-art and trends in the radiation-curing market. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology* **1993**, 1, 1-47.

²⁹ Yagci, Y.; Reetz, I., Externally stimulated initiator systems for cationic polymerization. *Progress in Polymer Science* **1998**, 23, (8), 1485-1538.

Parmi eux, les sels de diaryliodonium³⁰ ou de triarylsulfonium³¹ (Schéma 4) qui donnent en présence d'un co-réactif donneur d'hydrogène et sous l'effet de la photolyse des acides de Brönsted (Schéma 5).

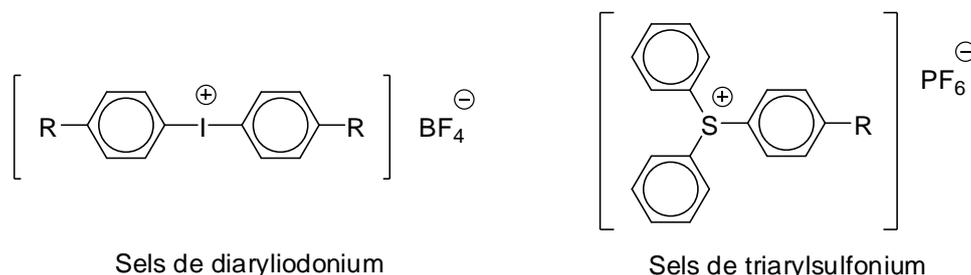


Schéma 4. Photo-amorceurs couramment utilisés pour la polymérisation cationique.

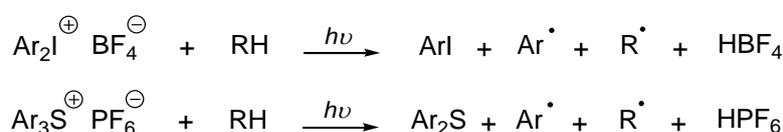


Schéma 5. Formation d'acides de Brönsted lors de la photolyse de sels de diaryliodonium et de triarylsulfonium en présence d'une molécule donneuse d'hydrogène.

Ces acides protoniques sont capables d'amorcer la polymérisation cationique de monomères à caractère nucléophile marqué, tels que les éthers vinyliques ou les monomères hétérocycliques (époxydes, lactones, éthers cycliques, époxy-silicones).

La principale caractéristique de ce type de polymérisation cationique est son insensibilité vis-à-vis de l'oxygène, ce qui inhibe les réactions radicalaires en surface. Le caractère « vivant » de ces systèmes permet à la polymérisation, une fois amorcée, de se poursuivre dans l'obscurité jusqu'à consommation complète du monomère du fait que les carbocations ne réagissent pas entre eux.

Bien que les sels de diaryliodonium et de triarylsulfonium soient les principaux photo-amorceurs utilisés pour la polymérisation cationique, ils présentent quelques inconvénients ou limites : leur faible solubilité dans des monomères ou oligomères non polaires rendant problématique la polymérisation de ces substrats, et les polymères obtenus à l'aide de sels de diaryliodonium sont souvent colorés ce qui est fortement indésirable pour des applications où la transparence des matériaux est nécessaire. C'est pourquoi Crivello a récemment développé un autre type de sels d'onium utilisé en tant que photo-amorceur cationique : une seconde génération de sels de dialkylphenacylsulfonium relativement efficaces et qui en même temps

³⁰ Crivello, J. V.; Lam, J. H. W., Diaryliodonium salts. A new class of photoinitiators for cationic polymerization. *Macromolecules* **1977**, 10, (6), 1307-15.

³¹ Crivello, J. V.; Lam, J. H. W., Photoinitiated cationic polymerization with triarylsulfonium salts. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1996**, 34, (16), 3231-53.

présentent une excellente solubilité dans une grande variété de monomères polaires et non polaires.³²

Un autre système important est basé sur des composés de type $\text{CpFe}(\text{arène})^+$.³³ Dans ce cas, il y a d'abord un échange de ligands (Schéma 6) et une polymérisation thermique amorcée par un acide de Lewis latent, alors qu'avec les sels de diaryliodonium et de triarylsulfonium la polymérisation est provoquée, soit par un ion oxonium, soit par un proton. En effet, les acides de Lewis produits par la photolyse des complexes $\text{CpFe}(\text{arène})^+$ sont relativement faibles et nécessitent généralement un traitement thermique après irradiation. Ces composés, qui ont été retenus dans le cadre de ce travail de thèse, seront décrits plus en détails dans le Chapitre 1.

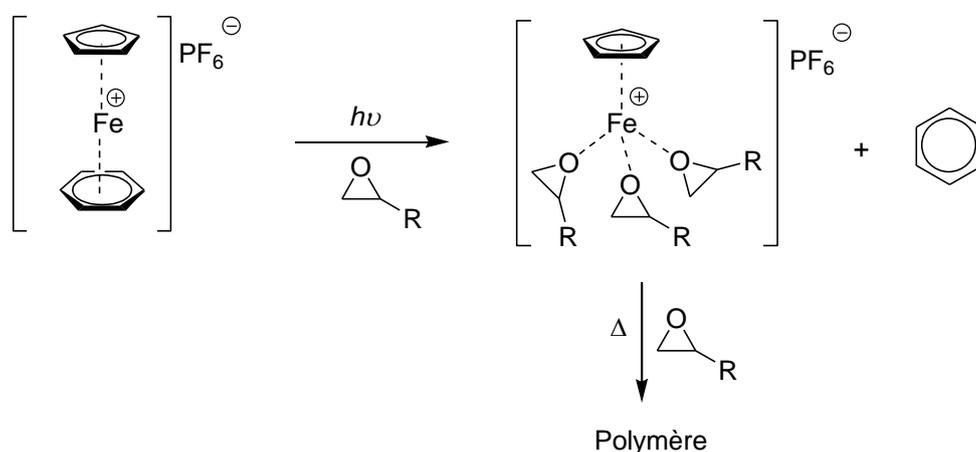


Schéma 6. Amorçage photochimique de la polymérisation des époxydes avec un composé de type $\text{CpFe}(\text{arène})^+$.

Les systèmes cationiques peuvent être utilisés avec l'assistance de photosensibilisateurs tels que l'anthracène, la benzophénone ou des colorants, qui interviennent par le biais de mécanismes divers : transfert d'énergie, d'électrons, réaction redox avec des radicaux libres intermédiaires.³⁴

³² Crivello, J. V.; Ma, J.; Jiang, F.; Hua, H., *et al.*, Advances in the design of photoinitiators, photosensitizers and monomers for photoinitiated cationic polymerization. *Macromolecular Symposia* **2004**, 215, (Proceedings of the 2003 International Symposium on Ionic Polymerization and Related Processes), 165-77.

³³ Bowser, R.; Davidson, R. S., Iron-arene complexes as free radical and cationic photoinitiators. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **1994**, 77, (2-3), 269-76.

³⁴ Fouassier, J.-P.; Editor, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*. **1995**, ISBN-13: 978-1569901465, 388 pp.

2.2. Les résines photopolymérisables

Parmi les différents types de monomères pouvant être polymérisés par voie cationique, seuls ceux possédant des fonctions époxyde ou éthers vinyliques ont été couramment utilisés dans des résines photopolymérisables^{35,36} (Schéma 7).

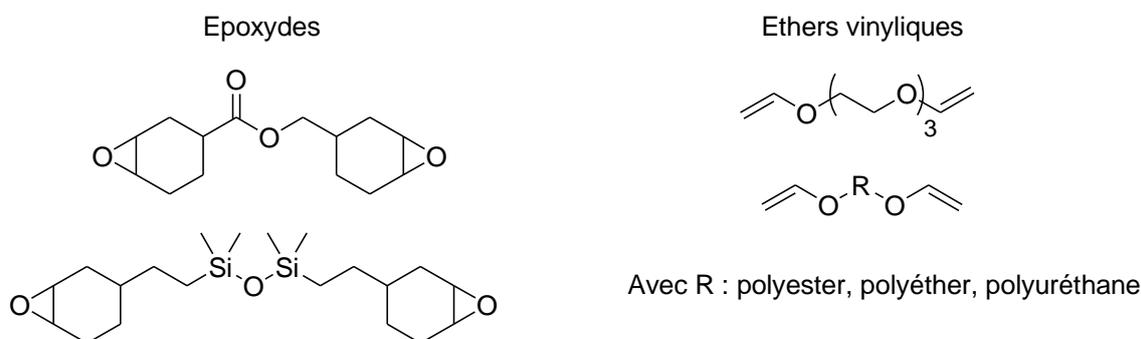


Schéma 7. Différents types de monomères utilisés dans les résines photopolymérisables.

2.2.1. Les éthers vinyliques

Parmi les monomères polymérisant par voie cationique, les éthers vinyliques et propényliques sont considérés comme les plus réactifs. En présence d'un sel de sulfonium, la photopolymérisation du divinyléther du triéthylèneglycol (représenté sur le Schéma 7) se déroule aussi rapidement que celle d'un diacrylate, pour atteindre un taux de conversion proche de 100% en quelques dixièmes de seconde.³⁷ La grande réactivité de ces monomères provient de la forte densité électronique sur la double liaison et de la stabilisation par résonance du carbocation (Schéma 8).

Il existe de nombreux polymères téléchéliques à structure polyuréthane, polyester, polyéther ou polysiloxane qui portent une fonction éther vinylique à chaque extrémité. Leur polymérisation conduit à des polymères réticulés dont les propriétés physicochimiques dépendent principalement de la structure chimique et de la longueur entre nœuds de réticulation. La présence de motifs aromatiques accélère la polymérisation à cause de la délocalisation des électrons non liants par le noyau phényle.

³⁵ Crivello, J. V.; Kong, S., Photoinduced and Thermally Induced Cationic Polymerizations Using Dialkylphenacylsulfonium Salts. *Macromolecules* **2000**, 33, (3), 833-42.

³⁶ Abu-Abdoun, I. I.; Ledwith, A., Photoinitiated cationic polymerization of epoxide and vinyl monomers by p-trimethoxytrityl salts. *Journal of Polymer Research* **2007**, 14, (2), 99-105.

³⁷ Decker, C., Photoinitiated crosslinking polymerisation. *Progress in Polymer Science* **1996**, 21,593-650.

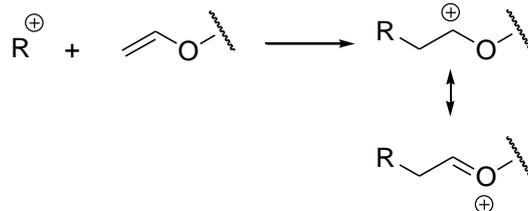


Schéma 8. Stabilisation par résonance du carbocation due au caractère très électronégatif de la double liaison des éthers vinyliques.

2.2.2. Les époxydes

En présence d'acide protonique produit par photolyse d'un sel d'onium, la polymérisation de la fonction époxyde a lieu par ouverture du cycle avec production d'ions oxonium qui propagent la réaction en chaîne, ce qui conduit à la formation d'un polyéther (Schéma 9).

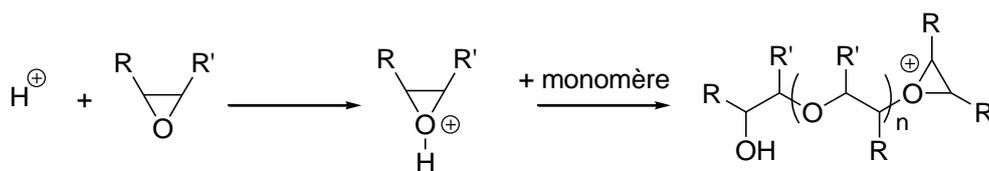


Schéma 9. Polymérisation des époxydes par ouverture du cycle avec production d'ions oxoniums puis formation d'un polyéther.

Dans le cas de monomères époxydes tétrafonctionnels ou d'oligomères époxydes téléchéliques, la polymérisation se développe dans les trois dimensions et conduit à un réseau polymère fortement ponté. La vitesse de polymérisation est nettement inférieure à celle des monomères acrylates, essentiellement à cause d'une valeur plus faible de la constante de vitesse de propagation k_p . Le monomère aliphatique dicycloépoxyde représenté sur le Schéma 7 est l'un des plus utilisés en raison de sa grande réactivité.³⁸ L'addition de monomères époxysilicones difonctionnels permet d'augmenter la vitesse de polymérisation ainsi que le taux de conversion final, du fait de la plus grande mobilité des chaînes du réseau. Le polymère réticulé présente d'excellentes propriétés mécaniques, alliant flexibilité et dureté, ainsi qu'une très bonne tenue aux solvants et à la chaleur.

³⁸ Decker, C.; Moussa, K., Kinetic study of the cationic photopolymerization of epoxy monomers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1990**, 28, (12), 3429-43.

2.3. Mécanismes impliqués lors de la réaction de propagation

L'étape de propagation dans la polymérisation cationique photo-amorcée des monomères époxy implique, après la génération d'un photo-acide et la protonation du cycle époxy, l'attaque nucléophile de l'atome d'oxygène de la molécule de monomère sur l'atome de carbone en position α de l'ion ternaire oxonium situé à la fin de la chaîne en croissance (mécanisme du centre actif terminal ACE pour *Activated Chain End*), comme illustré sur l'exemple du Schéma 10.³⁹

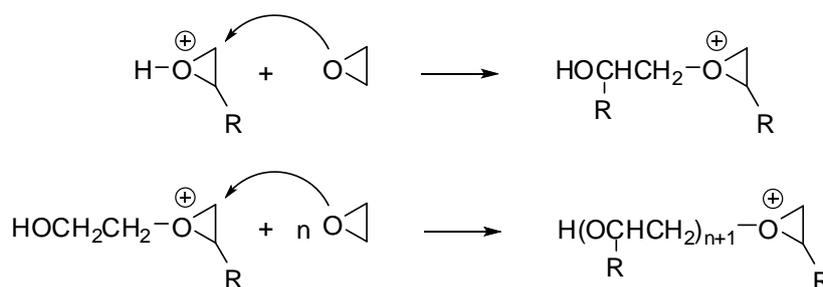


Schéma 10. Polymérisation photo-amorcée d'époxydes via un mécanisme ACE.

En plus de ce mécanisme habituel, pour la polymérisation par ouverture de cycle des époxydes, Penczek *et al.* ont décrit un second mécanisme distinct du premier pour la polymérisation de ces monomères appelé mécanisme du monomère activé (AM pour *Activated Monomer*) peut intervenir lorsque la polymérisation cationique des époxydes est réalisée en présence de composés contenant des groupements hydroxyl.^{40,41,42} Il est représenté sur le Schéma 11.

Dans le mécanisme du monomère activé, la propagation implique la réaction d'un monomère protoné (activé) avec un site nucléophile dans la macromolécule neutre en croissance. Cela offre un certain nombre de possibilités telles que des polymères téléchéliques

³⁹ Sangermano, M.; Tasdelen, M. A.; Yagci, Y., Photoinitiated curing of mono- and bifunctional epoxides by combination of active chain end and activated monomer cationic polymerization methods. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, (21), 4914-20.

⁴⁰ Penczek, S.; Kubisa, P.; Szymanski, R., Activated monomer propagation in cationic polymerizations. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia* **1986**, 3, 203-20.

⁴¹ Bednarek, M.; Biedron, T.; Kaluzynski, K.; Kubisa, P., *et al.*, Ring-opening polymerization processes involving activated monomer mechanism. Cationic polymerization of cyclic ethers containing hydroxyl groups. *Macromolecular Symposia* **2000**, 157, (International Symposium on Ionic Polymerization, 1999), 1-11.

⁴² Kubisa, P., Hyperbranched polyethers by ring-opening polymerization: Contribution of activated monomer mechanism. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41, (4), 457-68.

linéaires, des macromonomères, des polymères fonctionnels et des copolymères à blocs ou greffés.^{43,44,45}

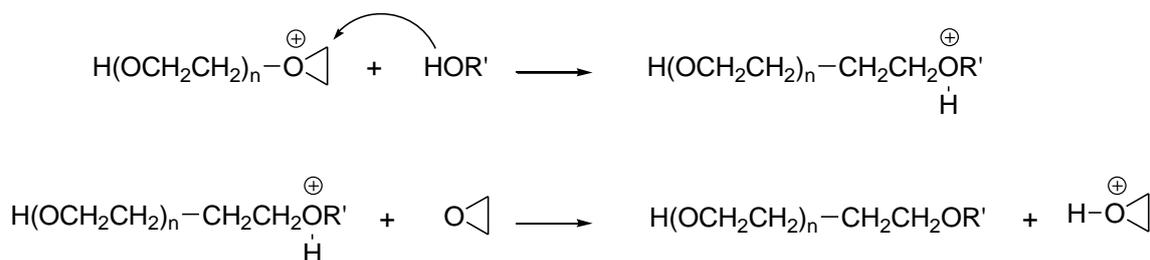


Schéma 11. Polymérisation photo-amorcée d'époxydes via un mécanisme AM.

3. PRESENTATION DES OBJECTIFS ET DE LA DEMARCHE EXPERIMENTALE

La technologie principale retenue pour la rigidification du composite multicouche est la photopolymérisation de résines époxy amorcées par des complexes Fe-arène. La réactivité de ces systèmes et les propriétés des matériaux obtenus sont mal connus. Ce travail a donc comme objectifs :

- ✓ d'étudier, sous un angle fondamental, les étapes clés du processus de polymérisation photo-amorcée, au plan des mécanismes et de la cinétique réactionnelle mais aussi des caractéristiques des réseaux obtenus ;
- ✓ de développer des méthodes qualitatives de suivi et de modélisation des phénomènes clés en vue d'une meilleure maîtrise du procédé ;
- ✓ de proposer des matériaux répondant au mieux aux cahiers des charges d'appels d'offres ESA.

Dans un premier temps, nous avons choisi de ne pas prendre en compte les questions de dégazage liées à l'utilisation des matériaux dans l'espace afin d'examiner sur des systèmes modèles les différentes étapes des processus chimiques, de préciser les conditions de traitement, et d'évaluer les coûts énergétiques associés.

⁴³ Yagci, Y.; Hepuzer, Y.; Onen, A.; Serhath, E., *et al.*, Photoactive polyepichlorohydrin: 1. Synthesis of polyepichlorohydrin with terminal benzoin groups by activated monomer polymerization. *Polymer Bulletin (Berlin)* **1994**, 33, (4), 411-16.

⁴⁴ Hepuzer, Y.; Yagci, Y.; Biedron, T.; Kubisa, P., Photoactive epichlorohydrin. Part 2. Photoinitiated free-radical and promoted cationic polymerization by using polyepichlorohydrin with benzoin terminal groups. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1996**, 237, 163-71.

⁴⁵ Yagci, Y.; Serhatli, I. E.; Kubisa, P.; Biedron, T., Synthesis of block copolymers by combination of an activated monomer and free radical polymerization mechanism. *Macromolecules* **1993**, 26, (10), 2397-9.

Nous avons choisi comme modèle une résine de type DGEBA en raison de sa structure chimique simple, du nombre important de données disponibles et de sa facilité de mise en œuvre.

Nos travaux ont ainsi porté successivement sur la cinétique de photolyse du photo-amorceur, puis sur le déroulement de la polymérisation en comparant l'influence de la nature des sources lumineuses utilisées, de la quantité de photo-amorceur... Des matériaux ont été élaborés en observant l'effet des conditions du recuit après irradiation et l'effet de la quantité de photo-amorceur sur le taux de conversion. Ces analyses ont rendu possible l'obtention d'informations quantitatives sur la cinétique de photolyse du photo-amorceur ($t_{1/2}$, constante de vitesse k du premier ordre) et ainsi de déterminer les temps d'exposition relatifs à un maximum de photolyse.

Le cahier des charges des matériaux pour usage spatial imposant une faible teneur en composés volatils, cette contrainte a dû être intégrée, dans un second temps, dans la recherche de nouvelles formulations. Pour des raisons de facilité, nous nous sommes tout d'abord tournés vers des résines commerciales à faible dégazage. Deux résines ont été sélectionnées (une résine liquide et l'autre solide) et pour obtenir une formulation ayant les bonnes propriétés mécaniques tout en restant compatible avec le procédé d'imprégnation des fibres, il est apparu intéressant de chercher des solutions satisfaisantes à base de mélanges de ces deux résines époxy. Des formulations contenant ces deux résines en proportions variées ont donc été réalisées, ainsi que des matériaux polymérisés afin d'étudier les propriétés thermomécaniques. Cependant les limites d'un tel système ont vite été atteintes : problèmes de séparation de phases, résines à réactivités différentes... Pour avoir une meilleure maîtrise de la morphologie, il a donc été nécessaire de se tourner vers la synthèse d'oligomères adaptés.

Afin d'obtenir les propriétés d'usage désirées, des copolymères réactifs ont été synthétisés sur mesure. Le point clé est de contrôler les propriétés antagonistes d'une faible viscosité (masses molaires pas trop élevées) et d'une faible teneur en composés volatils. La réactivité chimique et la température de transition vitreuse après réticulation sont également des paramètres importants à prendre en compte. Dans cette perspective, la masse molaire, la distribution des masses, l'architecture moléculaire et la teneur en fonctions époxyde jouent un rôle très important. Des copolymères ont donc été synthétisés au laboratoire, soit par voie photochimique, soit par voie thermique. Puis leurs compositions ainsi que leurs propriétés thermomécaniques, ont été déterminées.

CHAPITRE 1 : ETUDE DE LA
PHOTOPOLYMERISATION SOUS LUMIERE VISIBLE
DE COMPOSES MODELES

1. OBJECTIFS

Ce chapitre a pour but d'apporter des éléments de compréhension et des données quantitatives sur la réactivité de systèmes simples de manière à poser les bases d'un modèle descriptif du procédé de rigidification.

Dans un premier temps, les composés $\text{CpFe}(\text{arène})^+$ seront présentés puisqu'ils ont été choisis pour amorcer la réaction de polymérisation par voie photochimique. Un amorçage par voie thermique a également été utilisé afin de comparer la réactivité et les besoins en énergie de ces deux systèmes.

La polymérisation de monomères monofonctionnels tels que l'oxyde de cyclohexène (CHO) et le phényl glycidyl éther (PGE) fera l'objet d'une deuxième partie. La réactivité ainsi que les facteurs qui contrôlent la cinétique (influence de l'humidité, présence d'alcool, inhibiteur potentiel...) ont été étudiés.

Enfin une formulation photosensible à base d'une résine époxy modèle de type DGEBA sera utilisée pour décrire le processus de polymérisation choisi pour la rigidification de la structure. Les suivis cinétiques de photolyse du photo-amorceur dissous dans la résine époxy modèle ont été étudiés, ainsi que la réticulation de la formulation sous lumière visible en caractérisant les effets des paramètres influents. Des matériaux ont ensuite été réalisés dans le but d'étudier les propriétés thermomécaniques, et d'établir des relations entre la température de transition vitreuse et la conversion. La post-polymérisation a pu être modélisée grâce aux informations quantitatives ainsi obtenues.

2. PRESENTATION DES AMORCEURS

2.1. Photopolymérisation amorcée par des complexes organométalliques

2.1.1. Description des composés $\text{CpFe}(\text{arène})^+$

Les composés organométalliques cationiques sont des photo-amorceurs efficaces pour la photopolymérisation. L'activité de ces composés est essentiellement dépendante de la nature du contre-ion et dans une moindre mesure de la nature des ligands auxiliaires restant dans la sphère de coordination du métal. Les composés de type $(\eta^5\text{-cyclopentadiényle})(\eta^6\text{-arène})\text{métal}(+)$ sont attractifs pour des applications industrielles grâce à leur facilité de

préparation, leur efficacité pour amorcer la polymérisation et leur sensibilité à la lumière visible. Parmi les principales applications industrielles, peuvent être citées : l'industrie des solvants et des revêtements, holographie, adhésifs, stéréolithographie...⁴⁶

C'est en 1963 que Nesmeyanov a décrit les composés de type $\text{CpFe}(\text{arène})^+$.⁴⁷ Sa méthode a ainsi permis de synthétiser facilement toute une variété de composés de ce type ayant des substituants aromatiques.

Au début des années 1980, Thomas P. Gill et Kent R. Mann ont étudié les cations $\text{CpMétal(II)}(\text{arène})$. Ils ont étudié les réactions d'échanges de ligands et ont montré que la photolyse de ces ions sous lumière visible dans différents solvants conduisait à des réactions efficaces dans lesquelles le groupe arène est remplacé par trois ligands monodentates (Schéma 12) ou par un ligand tridentate.^{48,49,50}

Des études mécanistiques ont révélé que cette réaction provient de l'état triplet excité de plus basse énergie du champ de ligands du complexe metal(II) .⁵¹

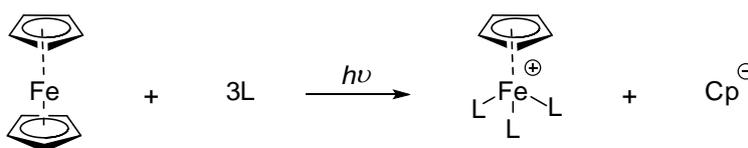


Schéma 12. Remplacement du groupe arène par trois ligands monodentates.

Le rendement quantique de la perte de l'arène dépend de la polarité du solvant et de la nucléophilie du contre-anion.⁵²

Dans les années 1980, Meier et Zweifel ont montré que les sels d'arène métallique possédant des anions avec une faible nucléophilie étaient des photo-amorceurs très efficaces

⁴⁶ Roloff, A., Light-sensitive organometallic compounds in photopolymerization. *Advances in Chemistry Series* **1993**, 238, (Photosensitive Metal-Organic Systems), 399-409.

⁴⁷ Nesmeyanov, A. N.; Vol'kenau, N. A.; Bolesova, I. N., Interaction of ferrocene and its derivatives with aromatic compounds. *Tetrahedron Letters* **1963**, (25), 1725-9.

⁴⁸ Gill, T. P.; Mann, K. R., Photochemical generation of a reactive transition-metal fragment. Photochemically induced arene replacement reactions of the cyclopentadienyl(p-xylene)iron(II) ion. *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, (10), 3007-10.

⁴⁹ Gill, T. P.; Mann, K. R., Synthetic applications of the photolysis of the cyclopentadienyliron-(p-xylene) cation. *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, 216, (1), 65-71.

⁵⁰ Gill, T. P.; Mann, K. R., Photochemical properties of the cyclopentadienyl(h6-benzene)ruthenium(II) cation. The synthesis and reactions of a synthetically useful intermediate: the cyclopentadienyltris(acetonitrile)ruthenium(II) cation. *Organometallics* **1982**, 1, (3), 485-8.

⁵¹ McNair, A. M.; Schrenk, J. L.; Mann, K. R., Effect of arene substituents and temperature on the arene replacement reactions of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^6\text{-arene})]^+$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$. *Inorganic Chemistry* **1984**, 23, (17), 2633-40.

⁵² Schrenk, J. L.; Palazzotto, M. C.; Mann, K. R., Solvent and ion-pairing effects on the photochemical arene replacement reactions of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^6\text{-p-xyl})]^+$ (p-xyl = p-xylene). Evidence for a medium-assisted photochemical ligand replacement pathway from a LF excited state. *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, (26), 4047-9.

pour la polymérisation d'époxy. Un résultat similaire dans ce domaine a aussi été reporté par Palazzotto et Hendrickson.

L'action de la lumière sur ces composés cationiques organométalliques génère la formation d'un acide de Lewis qui peut être utilisé pour amorcer la polymérisation cationique. Aucune preuve n'a été trouvée concernant la génération d'un acide protonique. Cette propriété différencie ces composés des sels d'onium. L'acide de Lewis est un amorceur actif thermiquement. La polymérisation cationique est généralement plus lente que la polymérisation radicalaire, mais elle peut continuer après arrêt de l'irradiation.

Les composés peuvent être sélectionnés parmi une grande variété de complexes (Schéma 13).

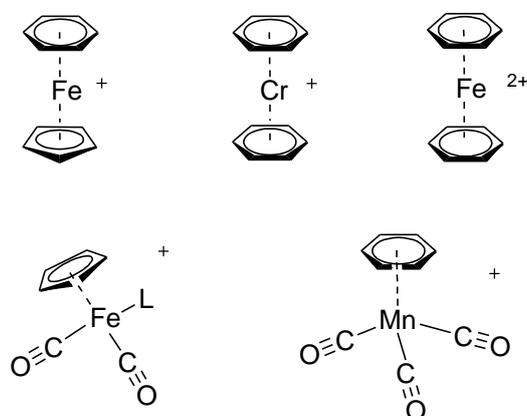


Schéma 13. Composés cationiques organométalliques utilisés comme photo-amorceurs pour la polymérisation cationique.

Pour que les complexes organométalliques soient d'un intérêt potentiel comme photo-amorceurs pour la polymérisation cationique, certaines exigences de base doivent être remplies⁵³ :

- leur mélange avec des époxydes doit être thermiquement stable,
- ils doivent absorber fortement dans le domaine UV/visible,
- ils doivent posséder des ligands photolabiles, comme les groupes carbonyle,
- si ce sont des sels, les anions doivent avoir une faible nucléophilie pour ne pas terminer prématurément la chaîne croissante de polymère.

Evidemment, d'autres caractéristiques comme un coût et une toxicité faibles sont également importants.

⁵³ Curtis, H.; Irving, E.; Johnson, B. F. G., Organometallic photoinitiated polymerizations. *Chemistry in Britain* **1986**, 22, (4), 327-8,330.

W.A. Hendrickson et M.C. Palazzotto ont étudié les réactions photochimiques mises en jeu dans la génération des amorceurs actifs.⁵⁴

Les deux types de composés cationiques organométalliques qui sont actifs comme photo-amorceurs pour la polymérisation cationique sont les complexes arène-métal et les complexes carbonyle-métal (comme par exemple le $(\eta\text{-cyclopentadiényle})\text{dicarbonyltriphenylphosphine metal}(+)$).

Seule la photochimie des complexes arène-métal sera détaillée ici. Celle-ci peut être comprise en examinant l'activité du métal(+) CpFeArène^+ sous irradiation lumineuse. Un spectre d'absorption caractéristique de ce composé est présenté Figure 5. Le spectre montre la longue plage de longueur d'onde d'absorption et le faible coefficient d'extinction du ligand dans le domaine des bandes d'absorption typiques des complexes à métal de transition 3d.

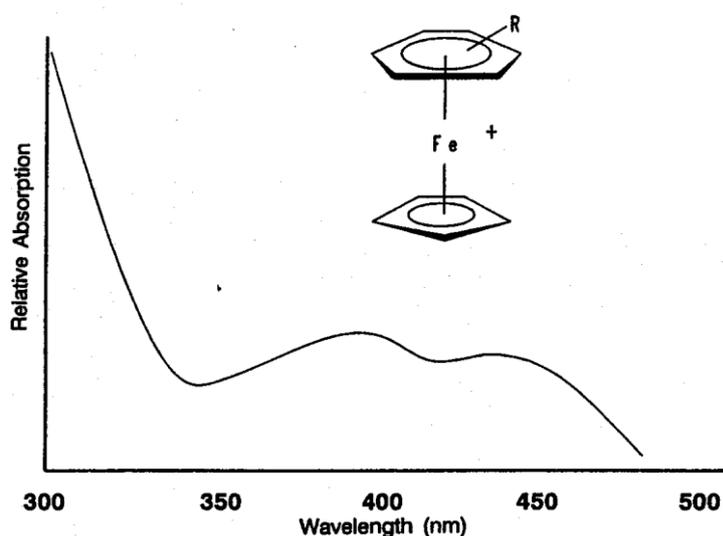


Figure 5. Spectre d'absorption d'un composé cationique organométallique cyclopentadiényle-arène métal.⁵²

Que le composé soit irradié dans le domaine ultraviolet ou visible, la première action sous l'absorption d'un photon est la perte du ligand arène (Schéma 14). Cette perte génère un centre métallique insaturé avec trois sites disponibles pour créer des liaisons avec des ligands ou des monomères réactifs. Cette espèce initialement générée possède encore le groupe caractéristique cyclopentadiényle (cela a été vérifié par des études d'échange de ligand). Des étapes subséquentes thermique ou photochimique peuvent générer une espèce libre Fe^{2+} . L'acide de Lewis actif peut être les espèces CpFe^+ ou Fe^{2+} . Des radicaux libres sont générés de la photochimie de ces composés, bien qu'ils ne soient pas très efficaces. La source de

⁵⁴ Hendrickson, W. A.; Palazzotto, M. C., Photoinitiator activity, electrochemistry, and spectroscopy of cationic organometallic compounds. *Advances in Chemistry Series* **1993**, 238, (Photosensitive Metal-Organic Systems), 411-30.

radicaux libres est plus certainement un produit de réactions thermiques du fragment Cp^- . Si aucun ligand convenable n'est présent, les intermédiaires vont former du ferrocène et des espèces Fe^{2+} .

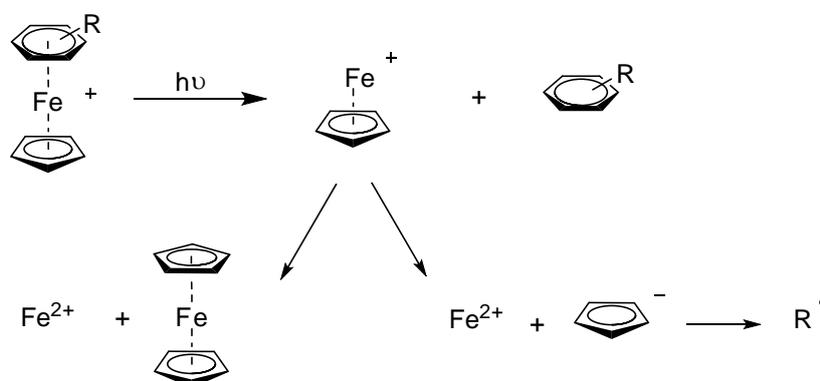


Schéma 14. Irradiation du CpFeArène^+ .

Ces amorceurs CpFeArène^+ peuvent être utilisés pour photo-amorcer le traitement de monomères époxy. Les compositions peuvent être faites pour avoir des durées de traitement dans l'air relativement courtes, et la vitesse de polymérisation peut être contrôlée par la nature du contre-ion.⁵⁴

La dépendance de la vitesse de polymérisation en fonction de la nature du contre-ion suit celle des sels d'onium.

2.1.2. Choix d'un photo-amorceur adapté

Les formulations les plus connues qui polymérisent sous rayonnement par un mécanisme cationique, sont à base de monomères époxyde (ou d'éthers de vinyle) et d'un amorceur qui est un sel d'onium. Les sels d'onium sont connus pour amorcer des réactions de polymérisation cationique dans l'UV autour de 250 nm. D'après leurs spectres d'absorption ils absorbent très bien jusqu'à des longueurs d'onde de 300 nm et ensuite très peu jusqu'à 360 nm, voire 400 nm pour certains d'entre eux. Or le matériau composite à polymériser est entouré de films minces protecteurs. Le rayonnement de la source doit donc traverser le film pour atteindre la formulation photosensible qui imprègne les fibres.

Le film mince polyimide envisagé pour cette étude est le Kapton qui absorbe tout le rayonnement UV. Il a donc été nécessaire de mettre au point une formulation qui polymérise sous rayonnement visible.

L'effet de filtrage sera surmonté en réduisant au minimum l'épaisseur d'écran, ou allégé en choisissant un amorceur montrant une longue longueur d'onde d'absorption, au-dessus de la longueur d'onde de coupure du film protecteur.

L'absorbance A est par définition le logarithme décimal du rapport entre l'intensité incidente I_0 et l'intensité transmise après avoir traversé le milieu I_T , $I_T = I_0 \cdot 10^{-A}$.

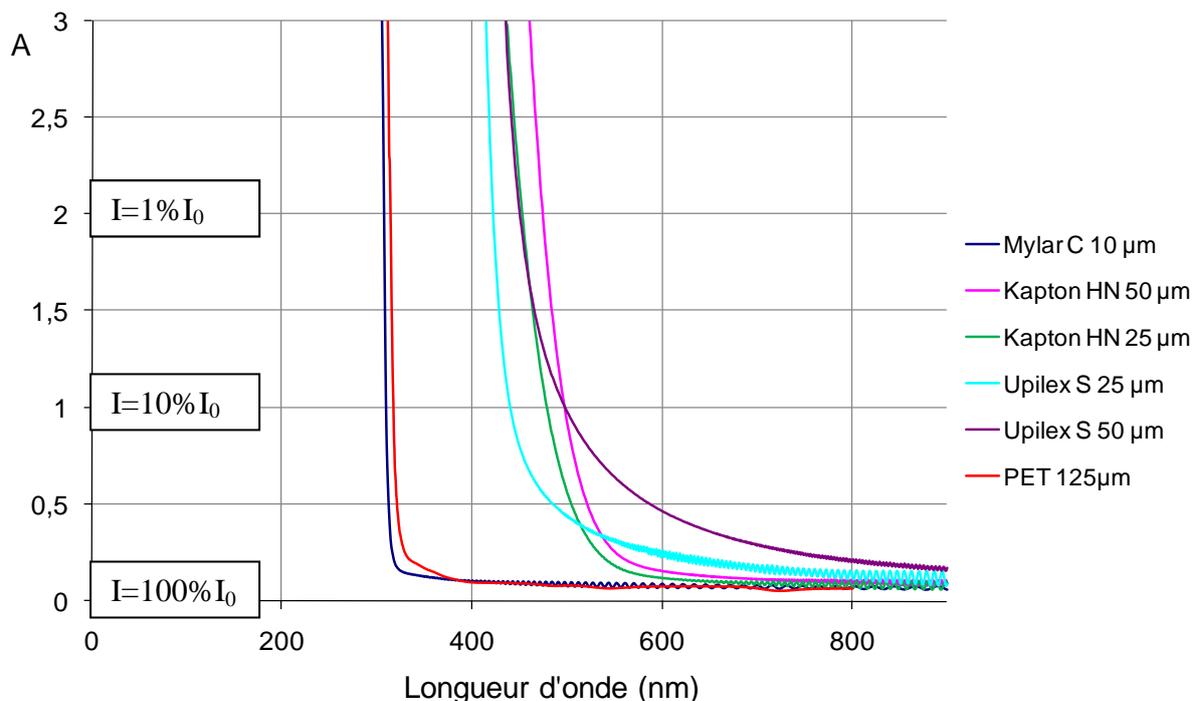


Figure 6. Spectres d'absorption de quelques films protecteurs : polyester ou polyimide.

Par exemple pour le Kapton 25 µm à 495 nm seulement 10% de la lumière incidente est transmise, contre 30% à 515 nm. De plus, pour un film de même nature, plus le film est épais, plus il absorbe vers les grandes longueurs d'ondes (Figure 6).

Pour une exploitation efficace de la lumière incidente, le spectre d'absorption du photo-amorceur doit être ajusté aux caractéristiques spectrales du système complet, incluant les films protecteurs et la source lumineuse.

Les essais préliminaires de polymérisation de résines époxy réalisés au laboratoire et à Astrium-ST en février 2004, avec l'hexafluorophosphate de cyclopentadiényle Fe-cumène (Irgacure 261, Ciba) comme amorceur sous lumière visible filtrée par un film Kapton d'épaisseur 50µm se sont montrés encourageants. La synthèse d'un amorceur de cette famille étant envisagée, il est apparu plus intéressant de s'engager dans la synthèse d'un composé absorbant davantage au-delà de 475nm, longueur d'onde de coupure d'un film Kapton de 50µm d'épaisseur ($A > 2$, $I_T < 0,01 I_0$). Les dérivés du 1-méthyl-naphtalène et du pérylène

présentent des spectres plus favorables que ceux des dérivés du complexe cyclopentadiényle-fer arène incluant le benzène ou le toluène comme ligand aromatique.

Le 1-méthyl-naphtalène présente l'avantage d'être liquide à température ambiante et relativement peu coûteux, ce qui permet de l'utiliser comme solvant et en large excès. Cela facilite grandement la mise en œuvre de la réaction et contribue à obtenir des rendements satisfaisants. Les rendements sont satisfaisants pour ce type de synthèse (rendement compris entre 30% et 50%). Il faut une journée de travail par synthèse de 10-15g d'amorceur CyFeAr. La réaction correspondante est représentée sur le Schéma 15.

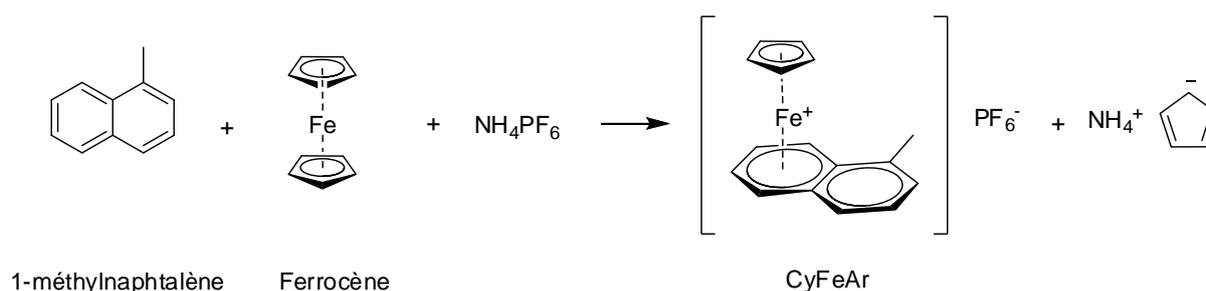


Schéma 15. Synthèse du photo-amorceur CyFeAr.

2.2. Amorceurs thermiques latents

La réticulation par voie thermique se fait généralement en utilisant des amines ou des anhydrides d'acide comme amorceur thermique. Cependant ces systèmes présentent des inconvénients : problème de toxicité, nécessite un long traitement à haute température ce qui implique un besoin important en énergie et la stabilité au stockage de ces systèmes est beaucoup trop insuffisante pour nos applications.

Au cours de ces dernières années, la polymérisation cationique des époxydes a été largement étudiée ce qui a permis le développement de nouveaux systèmes offrant une grande stabilité au stockage. De nombreux sels d'onium (sels d'iodonium, d'ammonium, de pyridinium et de sulfonium) ont été décrits comme étant des amorceurs thermiques latents ou photolatents pour la polymérisation de résines thermodurcissables.^{55,56}

⁵⁵ Goh, Y.; Iijima, T.; Tomoi, M., Thermal latency of novel chelating borate catalysts as latent catalysts for epoxy-phenolic resins. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, (15), 2702-16.

⁵⁶ Lee, H. L.; Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*. **1967**, ISBN-13: 978-0070369979, 882 pp.

Les sels de benzyl-pyrazinium ont été reportés par S. J. Park et ses collaborateurs comme étant d'excellents amorceurs thermiques latents.^{57,58,59} Ces systèmes se déclenchent efficacement pour des températures supérieures à 120°C, tout en offrant des formulations tout à fait stables à des températures allant jusqu'à 60°C.

Les amorceurs cationiques thermiques latents occupent une place importante dans les domaines des adhésifs, peintures, revêtements...

Des études préliminaires menées au laboratoire ont confirmé la facilité de préparation et le bon comportement général d'un tel composé en tant qu'amorceur thermique latent pour des résines de type DGEBA.

Les sels de *N*-benzylpyrazinium ont donc été facilement synthétisés au laboratoire avec comme contre-anion l'hexafluorophosphate (BPH1) ou l'hexafluoroantimonate (BPH2) selon la réactivité recherchée (Schéma 16).

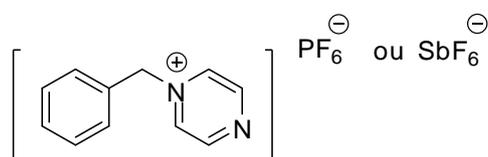


Schéma 16. Amorceurs thermiques utilisés.

Le mécanisme impliqué lors de l'étape d'amorçage par voie thermique de la polymérisation cationique de fonctions époxydes est présenté sur le Schéma 17.

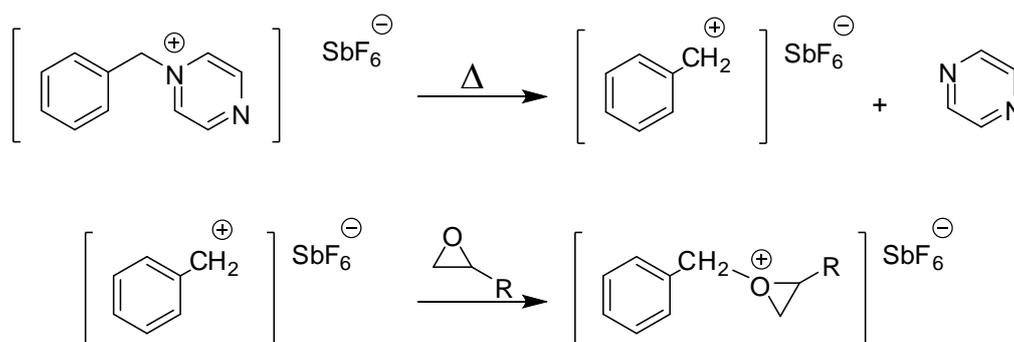


Schéma 17. Etape d'amorçage par voie thermique de la polymérisation cationique de fonctions époxydes (avec un sel de *N*-benzylpyrazinium comme amorceur thermique).

⁵⁷ Kim, Y. C.; Park, S.-J.; Lee, J.-R., Effects of *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate concentration on rheological properties in cationic epoxy cure system. *Polymer Journal (Tokyo)* **1997**, 29, (9), 759-65.

⁵⁸ Park, S.-J.; Seo, M.-K., Influence of catalyst content on the thermal and mechanical properties of epoxy resins initiated by a cationic latent thermal catalyst at elevated temperatures. *Macromolecular Materials and Engineering* **2003**, 288, (11), 894-99.

⁵⁹ Park, S.-J.; Seo, M.-K.; Lee, J.-R.; Lee, D.-R., Studies on epoxy resins cured by cationic latent thermal catalysts: the effect of the catalysts on the thermal, rheological, and mechanical properties. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 39, (1), 187-95.

Lorsque la concentration en fonctions époxydes diminue, la pyrazine libérée du sel peut venir attaquer l'espèce propageante et ainsi terminer la réaction de polymérisation.⁶⁰

3. REACTIVITE DE MODELES MONOFONCTIONNELS

Cette partie du travail a eu pour objectif d'étudier la polymérisation de monomères monofonctionnels, en se penchant plus particulièrement sur la réactivité, sur les facteurs qui contrôlent la cinétique (influence de l'humidité, présence d'alcool, inhibiteur potentiel, ...) ainsi que sur le nombre moyen d'étapes de propagation en fonction des conditions. Il s'agit ici de mieux appréhender la polymérisation par ouverture de cycle avec notre acide de Lewis latent. Compte tenu des résines époxy utilisées dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons choisi d'étudier un époxy cycloaliphatique, l'oxyde de cyclohexène (CHO), et un éther glycidique, le phényl glycidyl éther (PGE) (Schéma 18). Ces éthers sont monofonctionnels, ils autorisent la détermination de leur masse molaire par analyse par chromatographie d'exclusion stérique. L'éther glycidique est connu pour être moins réactif que l'époxy cycloaliphatique en polymérisation cationique.⁶¹

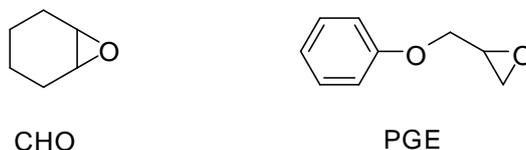


Schéma 18. Monomères utilisés.

La polymérisation cationique photo-amorcée de monomères époxyde est largement décrite dans la littérature.^{62,63,64} J. V. Crivello a notamment décrit différents types de comportements cinétiques en photopolymérisation cationique en étudiant l'évolution du taux de conversion en fonction de la durée d'irradiation.⁵⁸ Les monomères époxy cycloaliphatiques tels que le CHO sont connus comme étant extrêmement réactifs, leurs cinétiques de photopolymérisation ne présentent pas de période d'induction, et la vitesse de polymérisation

⁶⁰ Kim, M. S.; Lee, K. W.; Endo, T.; Lee, S. B., Benzylpyrazinium Salts as Thermally Latent Initiators in the Polymerization of Glycidyl Phenyl Ether: Substituent Effect on the Initiator Activity and Mechanistic Aspects. *Macromolecules* **2004**, 37, (15), 5830-4.

⁶¹ Crivello, J. V., Cationic photopolymerization of alkyl glycidyl ethers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, (9), 3036-52.

⁶² Crivello, J.V.; UV Curing: Science and Technology, Vol. 1, **1985** (S.P. Pappas, Editor), pp 24-77, Technology Marketing Corporation, Stamford, Connecticut.

⁶³ Bulut, U.; Crivello, J. V., Investigation of the Reactivity of Epoxide Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization. *Macromolecules* **2005**, 38, (9), 3584-95.

⁶⁴ Chen, X.; Chen, Y., Studies on active center concentration in photopolymerization of cyclohexene oxide initiated with iron-arene complex. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 66, (13), 2551-4.

par ouverture de cycle est très élevée. Ce qui n'est pas le cas de certains éthers diglycidiques d'alkyle qui possèdent une longue période d'induction, durant laquelle la réaction de polymérisation ne s'effectue quasiment pas, suivie d'une polymérisation exothermique rapide. Les réactions de photopolymérisation cationique par ouverture de cycle des éthers monoglycidiques d'aryle ou d'éthyle, tels que le PGE, procèdent quant à elles lentement sans période d'induction.

Avant utilisation, les monomères sont distillés sur sodium / benzophénone (sous atmosphère inerte), puis la pureté est contrôlée par RMN.

3.1. Polymérisation en masse du CHO

Le CHO est un modèle représentatif des époxydes dans les alcènes 1,2-disubstitués comme dans les résines polybutadiène époxydé.

3.1.1. Suivi de la polymérisation par spectroscopie IR

3.1.1.1. Mode opératoire

Pour toutes les formulations réalisées (résine + amorceur), la teneur en amorceur est exprimée en parts pour 100 parts de résine (abréviation pcr) : par exemple une formulation contenant 2 pcr d'amorceur signifie que 2 parts d'amorceur ont été ajoutés à 100 parts de résine.

Une solution mère de CHO à 1 pcr de CyFeAr est préparée. La solution est laissée sous agitation jusqu'à complète disparition des grains d'amorceur.

Une rangée de petits tubes (contenance de 0,75 mL) fermés par un septum est irradiée entre deux PEL (chaque PEL étant à 5 cm parallèlement à la rangée de tubes) puis un tube est prélevé à $t = 0, 5 \text{ min}, 10 \text{ min}, \dots$ L'expérience est réalisée dans une salle dans laquelle la température est contrôlée ($T = 21^\circ\text{C}$).

Une mesure IR liquide est réalisée en utilisant du cyclohexane (dilution de 120 mg de formulation dans 2 mL de solvant, $c = 0,61 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), solvant permettant d'observer la bande caractéristique du groupe époxy à 780 cm^{-1} . Le suivi de la polymérisation est présenté sur la Figure 7.

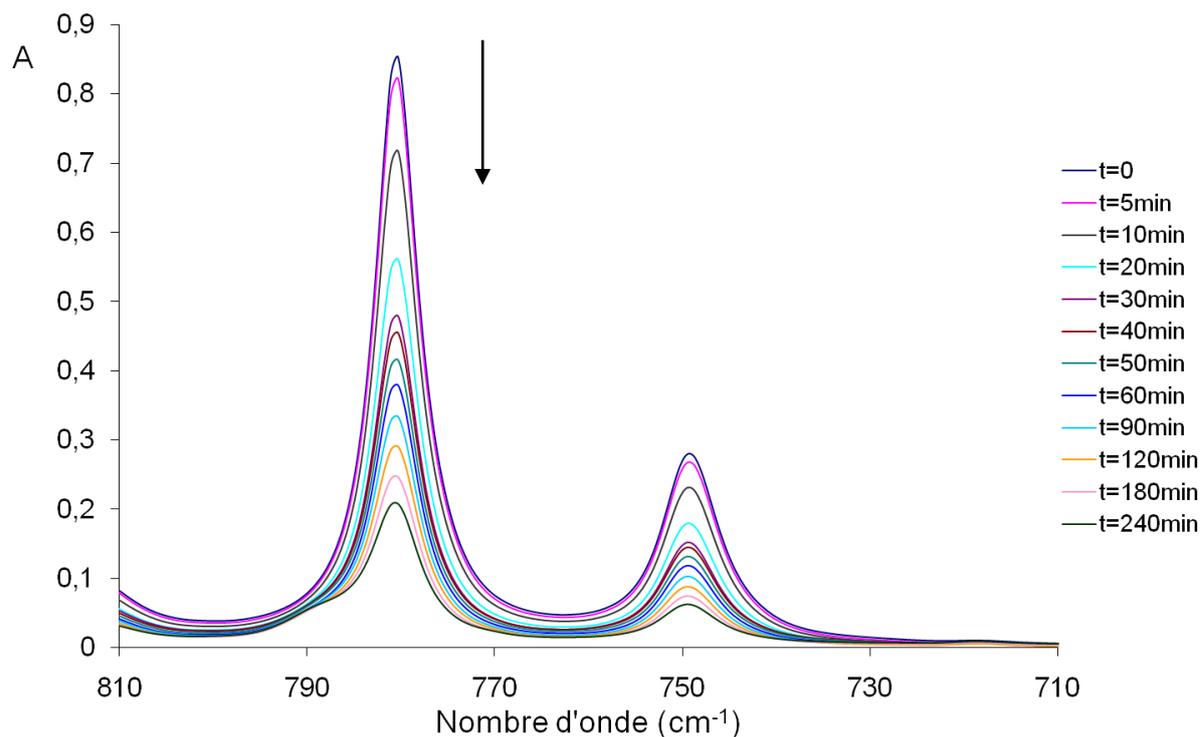


Figure 7. Suivi de la polymérisation par spectroscopie IR du mélange CHO + 1 pcr de CyFeAr (irradiation entre deux PEL).

La diminution d'absorbance de la bande à 780 cm⁻¹, caractéristique du groupe époxy, nous permet de tracer le graphe représentant l'évolution de la conversion en fonction du temps (Figure 8).

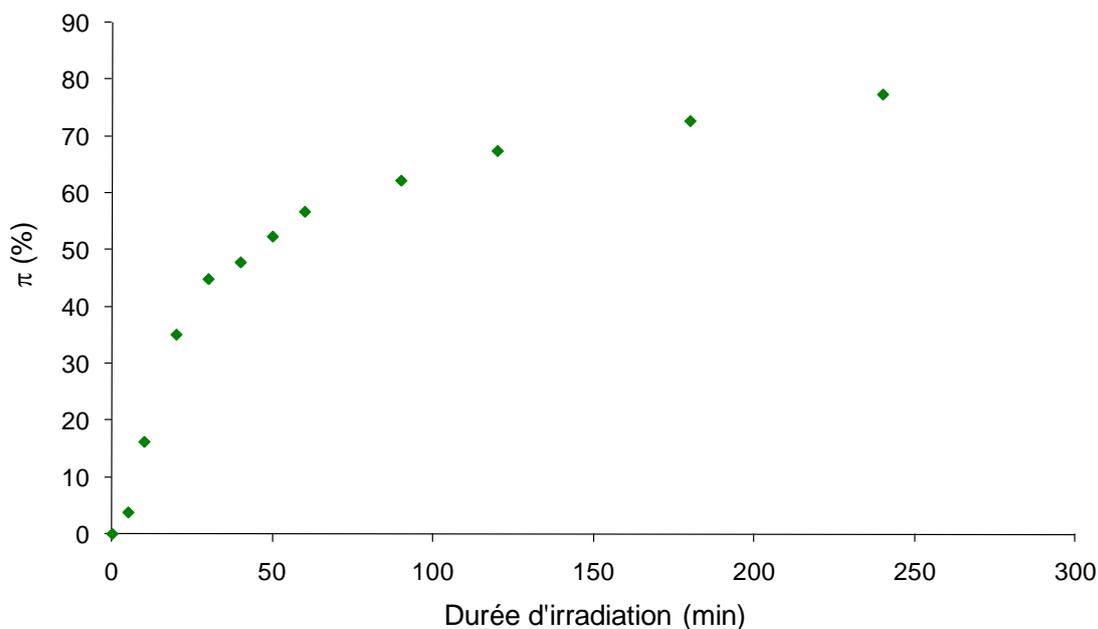


Figure 8. Evolution de la conversion en fonction de la durée d'irradiation pour un mélange CHO + 1 pcr de CyFeAr (irradiation entre deux PEL).

Après environ 40 min d'irradiation, le milieu réactionnel devient très visqueux (quelques Pa.s). Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction il se solidifie.

3.1.1.2. Influence de la quantité d'amorceur : CHO + x parts de CyFeAr

Pour étudier l'influence de la quantité d'amorceur sur la cinétique de polymérisation, trois solutions sont réalisées : CHO + 1, 2 et 3 parts de CyFeAr. L'évolution de la conversion en fonction du temps est présentée sur la Figure 9. Plus la quantité d'amorceur est importante, plus le taux de conversion obtenu est faible.

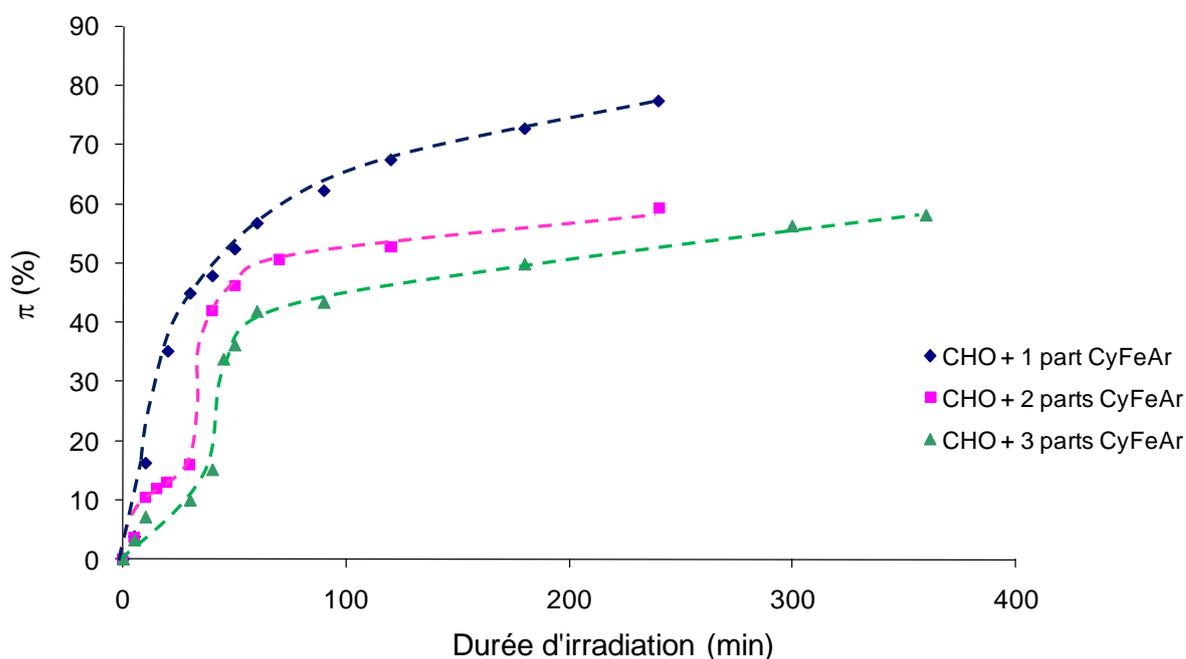


Figure 9. Conversion en fonction de la durée d'irradiation, pour des mélanges CHO + x parts de CyFeAr.

Pour le mélange contenant 1 pcr de photo-amorceur, aucun effet d'auto-accélération n'est observé. En revanche avec 2 et 3 parts d'amorceur, la réaction de polymérisation démarre moins vite puis s'auto-accélère après environ 35-40 min d'irradiation. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ce résultat : l'exothermie de la réaction, et/ou la succession d'un phénomène de gélification puis de vitrification du milieu, avec éventuellement un effet d'écran dû à la trop forte absorbance des mélanges contenant 2 et 3 parts de photo-amorceur. Les spectres d'absorbance des différentes solutions sont donnés sur la Figure 10. Dans les tubes utilisés pour les suivis cinétiques, le trajet optique de plusieurs millimètres (1-5mm)

conduit donc à des effets d'écran interne très importants. Les effets thermiques seront également plus marqués que pour une couche mince.

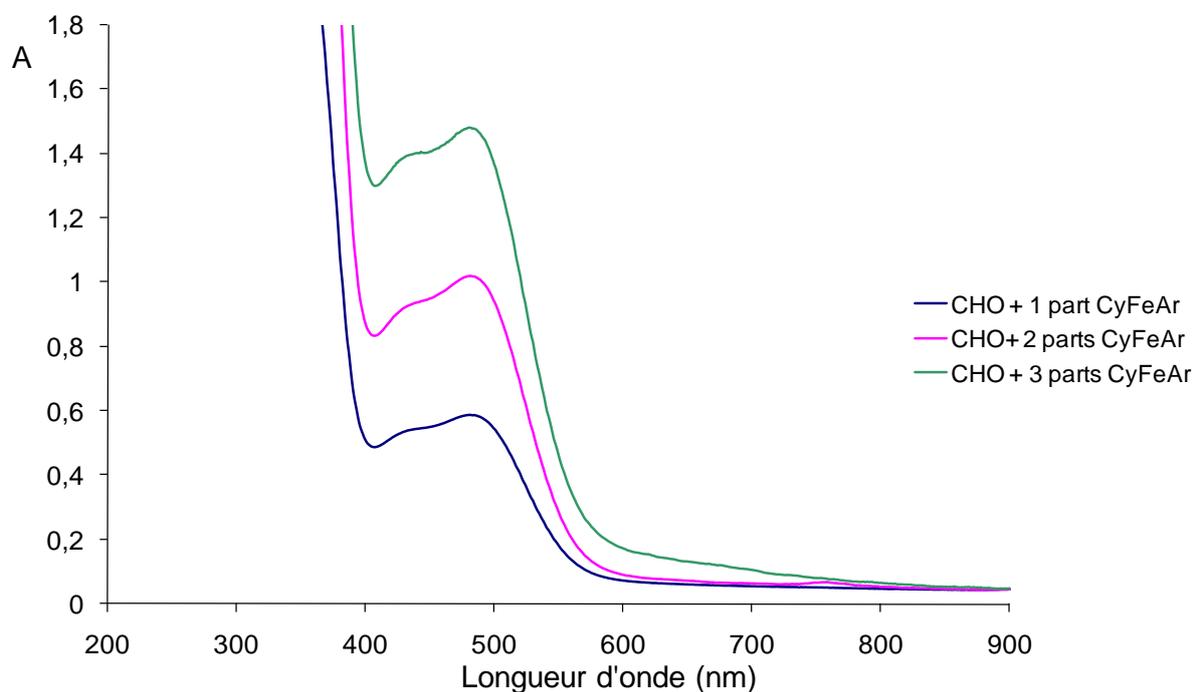


Figure 10. Absorbance à $t = 0$ des solutions CHO + 1, 2 et 3 pcr de photo-amorceur (les solutions à 2 et 1 pcr sont obtenues par dilution dans du monomère de la solution à 3 pcr d'amorceur) (cuves d'1 mm d'épaisseur).

Des analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont également été réalisées pour évaluer la longueur des chaînes dans ces conditions. Quelle que soit la quantité d'amorceur utilisée et pour des taux de conversion de même ordre de grandeur (compris entre 40 et 50%), les masses molaires moyennes en nombre sont équivalentes (Tableau 1) avec un \overline{DP}_n d'environ 30.

Echantillon	M_p	M_n	M_w	IP
CHO + 1 pcr CyFeAr (Irr. 40 min)	4020	2620	4260	1,6
CHO + 2 pcr CyFeAr (Irr. 60 min)	4640	3010	5390	1,8
CHO + 3 pcr CyFeAr (Irr. 90 min)	4280	2890	5190	1,8

Tableau 1. Caractéristiques des chromatogrammes obtenus par polymérisation en masse du CHO avec x pcr de photo-amorceur.

3.1.2. Irradiation discontinue

Des suivis de cinétique de polymérisation ont été réalisés avec une irradiation discontinue : l'échantillon est irradié pendant 10 min (jusqu'à environ 10% de conversion) puis l'irradiation est stoppée et l'échantillon est stocké dans le noir.

3.1.2.1. Mélange CHO + 1 pcr de CyFeAr : irradiation 10 min puis stockage à T_{amb}

L'évolution de la conversion en fonction de la durée de stockage post-irradiation est présentée sur la Figure 11.

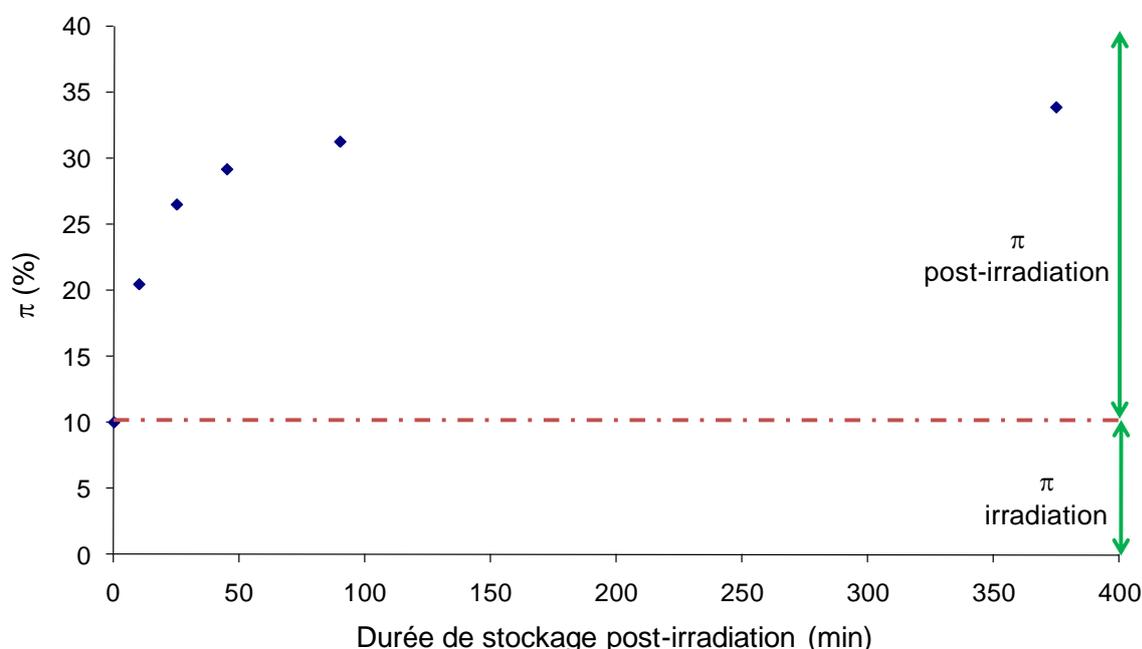


Figure 11. Conversion en fonction de la durée de stockage après irradiation du mélange CHO + 1 pcr de CyFeAr (irradiation discontinue : Irr. 10 min puis stockage à T_{amb}).

Le taux de conversion augmente après l'arrêt de l'irradiation. Le caractère pseudo-vivant souvent observé lors de la photopolymérisation cationique par ouverture de cycle d'époxyde ou d'éther cyclique, est ainsi vérifié pour notre système.^{36,65} La réaction devient plus difficile en raison de l'augmentation de viscosité du milieu réactionnel.

⁶⁵ Sipani, V.; Scranton, A. B., Dark-cure studies of cationic photopolymerizations of epoxides: characterization of the active center lifetime and kinetic rate constants. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41, (13), 2064-72.

3.1.2.2. Mélange CHO + 1 pcr de CyFeAr : irradiation 10 min puis ajout de 5% de sulfure de diéthyle et stockage à T_{amb}

Le même essai que précédemment est réalisé mais en ajoutant 5% de sulfure de diéthyle au milieu réactionnel juste après l'irradiation.

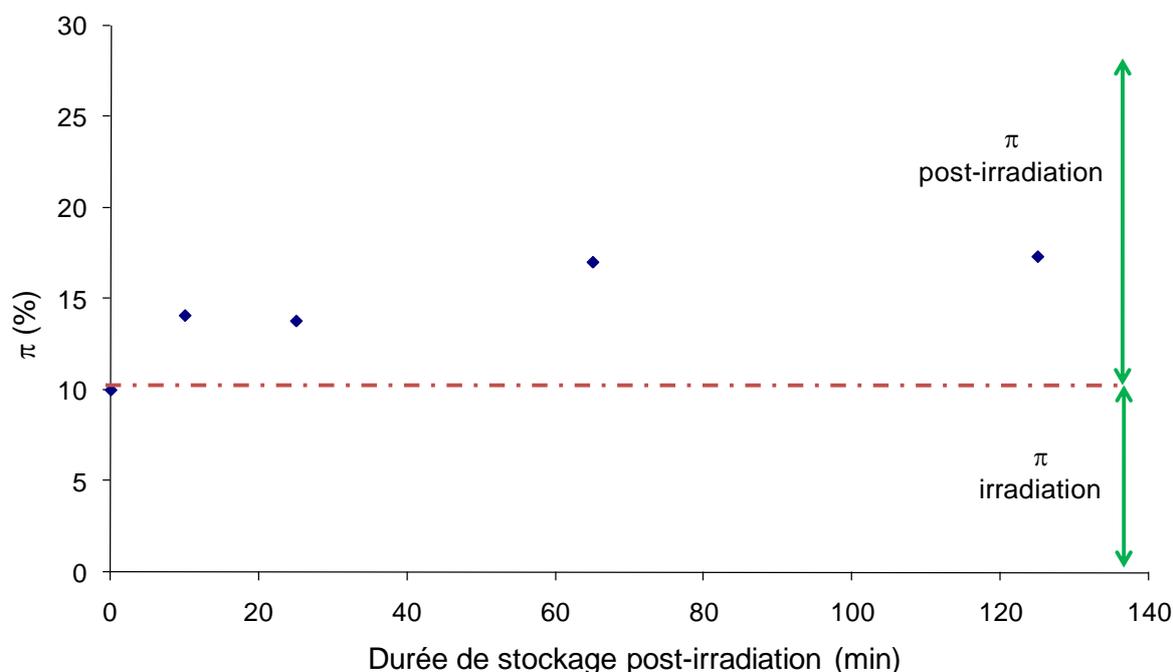


Figure 12. Conversion en fonction du temps du mélange CHO + 1 pcr de CyFeAr (irradiation discontinue : Irr. 10 min puis ajout de 5% de sulfure de diéthyle et stockage à T_{amb}).

La présence de fonctions thiol ou thioéther semble bloquer le processus de photopolymérisation cationique (Figure 12).

Ce résultat a déjà été observé par l'équipe de J.V. Crivello qui a étudié les effets de l'addition de sulfures sur la photopolymérisation cationique par ouverture de cycle de monomères époxy.⁶⁶ Selon le caractère nucléophile du sulfure, la réaction de polymérisation peut être inhibée ou retardée. Les sulfures de dialkyle possédant la plus grande nucléophilie entraînent des effets d'inhibition, alors que les sulfures de diaryle retardent l'avancement de la réaction.

⁶⁶ Falk, B.; Zonca, M. R., Jr.; Crivello, J. V., Modification of photoinitiated cationic epoxide polymerizations by sulfides. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, (12), 2504-19.

3.2. Polymérisation du PGE

Le PGE modélise les fonctions glycidyle « pendantes » que l'on trouve notamment dans les résines époxy de type DGEBA.

Plusieurs essais de polymérisations sont réalisés en faisant varier la teneur en photo-amorceur (CyFeAr), la durée d'irradiation sous le projecteur (60W, caractéristiques détaillées dans le Chapitre 4, p 197) et la température de recuit.

3.2.1. Polymérisation en masse

Deux formulations sont réalisées avec 0,5 et 3 pcr de photo-amorceur. Les tubes sont remplis à ras bord puis scellés avec un septum, avant d'être irradiés sous le projecteur (à 10 cm) pour des durées allant de 30 min à 1h30. Les échantillons subissent ensuite une activation thermique post-irradiation d'1h dans une étuve à des températures de 60, 80 et 100°C. Les échantillons sont ensuite analysés en spectroscopie infrarouge (à l'aide d'une cellule à liquide, dilution dans du CH₂Cl₂) pour déterminer le taux de conversion et en CES.

3.2.1.1. Calculs de conversion

Une mesure infrarouge des formulations de départ (t = 0) est réalisée. Le taux de conversion se calcule en utilisant comme référence la bande d'absorbance à 510 cm⁻¹ qui n'évolue quasiment pas au cours de la réaction : $A_{510\text{cm}^{-1}} = 0,135 \pm 0,015$. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

Echantillon	Irradiation	Activation thermique post-irradiation (1h)	π (%) PGE + 0,5 pcr d'amorceur	π (%) PGE + 3 pcr d'amorceur
PGE_a	30 min	60°C	27	74
PGE_b	30 min	80°C	51	87
PGE_c	30 min	100°C	44	94
PGE_d	1h	60°C	55	79
PGE_e	1h	80°C	57	89
PGE_f	1h	100°C	47	97
PGE_g	1h30	60°C	61	86
PGE_h	1h30	80°C	55	89
PGE_i	1h30	100°C	52	96

Tableau 2. Calculs des taux de conversion pour les formulations PGE contenant 0,5 et 3 pcr de CyFeAr.

Les taux de conversion sont beaucoup plus élevés avec 3 pcr de CyFeAr qu'avec seulement 0,5 pcr.

Pour une même durée d'irradiation, les taux de conversion de la formulation contenant 0,5 pcr d'amorceur n'augmentent pas avec l'élévation de la température de l'activation thermique post-irradiation (des échantillons ayant subi une activation thermique post-irradiation à 60°C, PGE_d et PGE_g par exemple, ont des taux de conversion plus élevés que ceux dont l'activation thermique a été réalisée à 80 ou 100°C, PGE_e, f, h et i). Par contre pour une même température de recuit, il apparaît globalement que le taux de conversion est d'autant plus élevé que la durée d'irradiation est grande.

Pour la formulation à 3 pcr de CyFeAr, pour une même durée d'irradiation, plus la température de recuit augmente, plus le taux de conversion est important. Pour une même température de recuit (séries à 80 ou 100°C), en augmentant la durée d'irradiation, les conversions restent semblables sauf pour un recuit à 60°C (échantillons PGE_a, d et g) où l'augmentation de la durée d'irradiation entraîne une augmentation de taux de conversion.

3.2.1.2. Chromatographie d'exclusion stérique

Les échantillons sont ensuite analysés en chromatographie d'exclusion stérique (entre 6 et 8 mg dans 4 mL de THF). Pour tous les chromatogrammes, le signal du polymère obtenu est multimodal et très polymoléculaire et les masses molaires moyennes en nombre sont équivalentes et relativement faibles (Tableau 3). La réaction de polymérisation en masse du PGE est très limitée, soit à cause de l'instabilité du centre actif, soit à cause de conditions peu favorables à la propagation de type ionique.

Formulation	M_n	IP
PGE + 0,5 pcr de CyFeAr	1440 < M_n < 1920	2,8 < IP < 3,2
PGE+ 3 pcr de CyFeAr	1520 < M_n < 2070	3,8 < IP < 5,4

Tableau 3. Valeurs des M_n et IP obtenus par CES pour des mélanges PGE + 0,5 et 3 pcr de photo-amorceur.

Un chromatogramme est présenté sur la Figure 13.

Les \overline{M}_w obtenus avec 3 pcr d'amorceurs sont plus élevés ($\overline{M}_w \sim 8400$) qu'avec seulement 0,5 pcr d'amorceur ($\overline{M}_w \sim 4900$).

Les taux de conversion calculés à partir des aires des signaux des chromatogrammes (monomère et polymère) sont en accord avec ceux obtenus par mesures infrarouge, avec une marge d'erreur $\leq 5\%$.

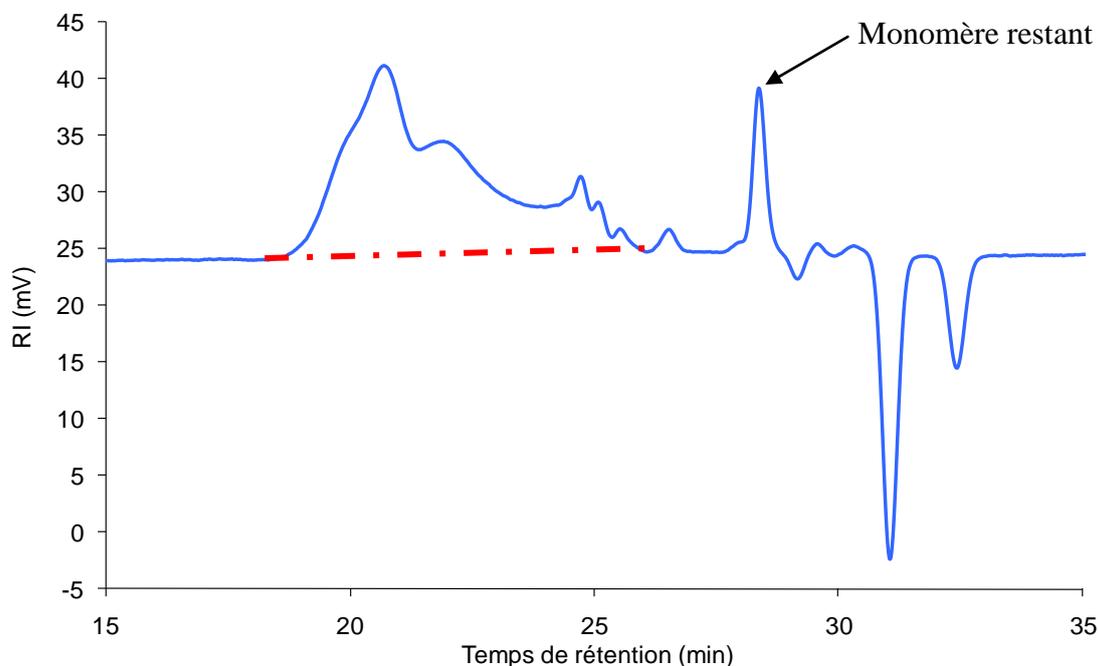


Figure 13. Chromatogramme de l'échantillon PGE_h contenant 3 pcr de photo-amorceur (Irr 1h30 et 1h à 80°C).

3.2.2. Polymérisation en solution

Les essais de polymérisation en masse du PGE réalisés précédemment ont montré des chromatogrammes multimodaux, des indices de polymolécularité très élevés et des faibles valeurs de \overline{M}_n .

Pour essayer d'obtenir une distribution de masses plus étroite, des essais de polymérisation en solution sont réalisés en diluant la formulation PGE contenant le photo-amorceur dans du THF, en arrêtant la réaction à des taux de conversion raisonnables.

3.2.2.1. Polymérisation du PGE dilué dans du THF

Le PGE est à 25% en masse dans le THF et la quantité d'amorceur utilisée est de 1 part par rapport à la quantité de PGE. Dix tubes sont remplis à ras bord puis scellés avec un

septum, avant d'être irradiés sous le projecteur (à 10 cm) pour des durées allant de 10 min à 4h. Les échantillons ne subissent pas d'activation thermique post-irradiation.

Les échantillons sont ensuite analysés en CES. Les indices de polymolécularité sont beaucoup plus faibles que lors de la polymérisation en masse : $1,5 < IP < 2$. Les masses molaires moyennes en nombre sont également beaucoup plus élevées : $6570 < \overline{M}_n < 22540$ (Tableau 4). Les chromatogrammes sont présentés sur la Figure 14.

Echantillon	M_p	M_n	M_w	IP
t = 20 min	14550	7620	12050	1,6
t = 30 min	28650	16580	26970	1,6
t = 40 min	16170	6580	12890	1,9
t = 60 min	33050	19730	30390	1,5
t = 80 min	23730	15610	24210	1,5
t = 100 min	19110	10540	16280	1,5
t = 120 min	28200	18360	27880	1,5
t = 180 min	34670	22630	33590	1,5
t = 240 min	35230	22540	34030	1,5

Tableau 4. Caractéristiques des chromatogrammes obtenus.

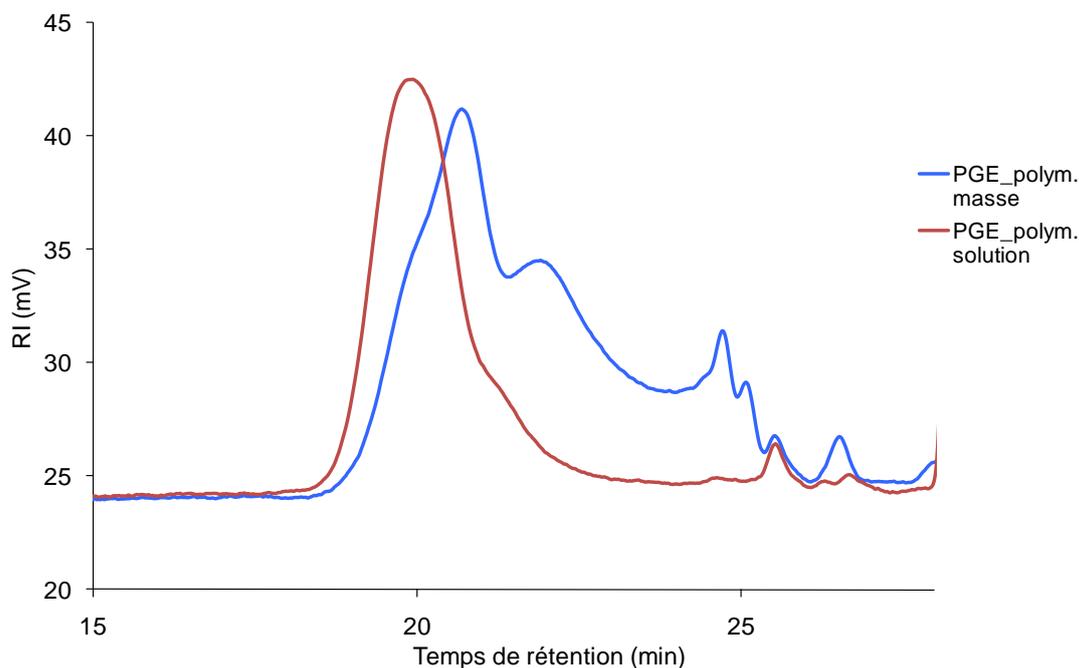


Figure 14. Comparaison des chromatogrammes obtenus par polymérisation en masse (PGE_3_h) et en solution dans le THF (PGE_THF_2h).

3.2.2.2. Influence de la présence d'eau et d'alcool

Pour étudier l'influence de la présence d'eau et d'alcool sur la réaction, de nouveaux essais vont être réalisés : avec 3% molaire (par rapport au PGE) en eau, 3% molaire (par rapport au PGE) en alcool (MeOH) et des échantillons témoins.

Quatre essais sont réalisés pour chaque formulation (eau, alcool, témoins). Les échantillons sont irradiés 1h sous le projecteur (10 cm). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5.

Après 1h d'irradiation sous le projecteur, les échantillons témoins atteignent un taux de conversion d'environ 22%. Les chromatogrammes présentent un épaulement vers les faibles masses mais les indices de polymolécularité sont relativement faibles, d'environ 1,5.

Echantillon	M_p	M_n	M_w	IP	% Aire
témoin_1	34120	19180	30090	1,6	22
témoin_2	26900	17110	25900	1,5	22
témoin_3	31010	18890	28510	1,5	20
témoin_4	40730	23380	38070	1,6	28
eau_1	21290	11300	15980	1,4	1
eau_2	17980	7600	13400	1,8	1
eau_3	7230	5070	10240	2,0	2
eau_4	6110	4520	7780	1,7	1
MeOH_1	7130	4760	10060	2,1	4
MeOH_2	6380	5440	8670	1,6	3
MeOH_3	6030	4500	7650	1,7	3
MeOH_4	5870	4220	6490	1,5	2

Tableau 5. Caractéristiques des chromatogrammes obtenus.

La présence de 3% molaire d'eau inhibe quasi totalement la réaction de polymérisation. Avec 3% molaire de méthanol, la réaction est également inhibée, même si une faible quantité d'oligomères est détectée par analyse CES du milieu réactionnel.

D'autres essais pourraient être réalisés en diminuant la quantité d'eau et de méthanol jusqu'à ce que cela n'influe plus sur le processus de polymérisation du PGE afin de déterminer les valeurs seuil déclenchant l'inhibition.

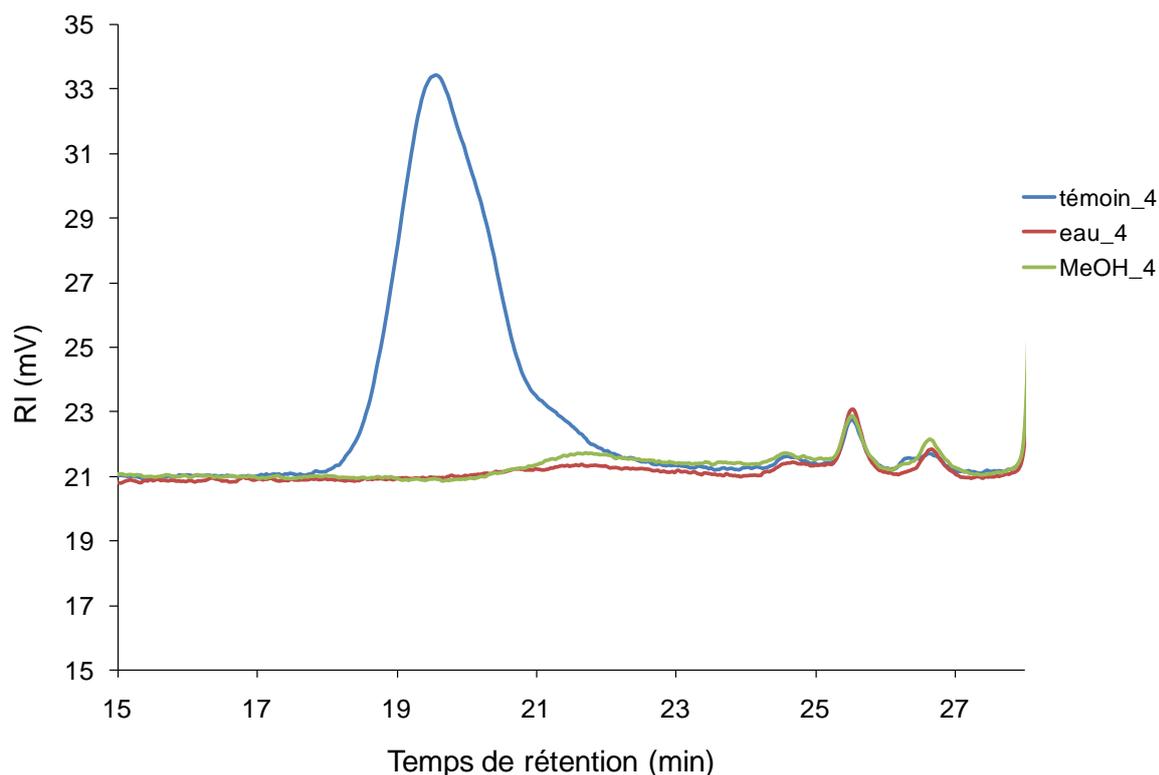


Figure 15. Chromatogramme d'un échantillon témoin (témoin_4), d'un échantillon contenant de l'eau (eau_4) et d'un échantillon contenant de l'alcool (MeOH_4).

3.3. Bilan

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation, la température de l'échantillon augmente rapidement en raison du caractère exothermique de ces réactions de photopolymérisation cationique par ouverture de cycle ce qui, en retour, accélère la vitesse de la réaction de polymérisation.

Les polymérisations en masse conduisent à des longueurs de chaîne cinétique limitées et posent des problèmes d'hétérogénéité.

Il serait intéressant de regarder la réactivité en milieu dilué du monomère CHO mais, faute de temps, seule celle du PGE a été étudiée. La polymérisation en solution du PGE apporte de meilleures conditions et conduit à des masses molaires moyennes en nombre plus élevées et des indices de polymolécularité plus faibles.

Le caractère pseudo vivant de la réaction de photopolymérisation cationique a été mis en évidence en milieu « propre ». L'effet inhibiteur d'un certain nombre de nucléophiles sur la réaction de polymérisation par ouverture de cycle a également été montré.

Les phénomènes de gélification et de solidification du milieu réactionnel entraînent la formation de courtes chaînes. Cependant le nombre moyen d'étapes de propagation sera tout à fait suffisant pour assurer la formation d'un réseau lorsqu'on emploie des monomères multifonctionnels.

4. ETUDE D'UNE RESINE EPOXY MODELE : LA DER330

Dans cette partie, il s'agit de valider les concepts sur une résine époxy modèle, en s'affranchissant des problèmes de dégazage : évaluation des coûts énergétiques, validation de nos systèmes...

Dans le cadre d'un programme de recherche avec l'ESA intitulé *Structural Design of Advanced Solar Array* (SDASA), le laboratoire et Astrium-ST avaient déjà utilisé une formulation photoréticulable : la résine époxy DER330 avec le photo-amorceur CyFeAr. Le matériau remplissait bien les exigences en termes de propriétés mécaniques. Ce système de résine étant intéressant, nous avons choisi de l'étudier comme matériau modèle.

Tout d'abord la cinétique de photolyse de l'amorceur a été étudiée, ainsi que la polymérisation en comparant l'influence de la nature des sources lumineuses utilisées, de la quantité de photo-amorceur...

Des barreaux ont été élaborés par polymérisation en lumière visible d'une résine époxy. Cette étude avait pour objectifs de comparer différentes sources lumineuses, d'observer l'effet du temps de recuit et l'effet de la quantité de photo-amorceur sur le taux de conversion. Pour cela, les polymérisations ont été suivies par spectroscopie infrarouge. Les propriétés des matériaux élaborés ont ensuite été étudiées afin d'établir des relations entre les propriétés des réseaux (analyses par DMA) et la conversion. Ces données nous ont ensuite permis de modéliser la post-polymérisation de la résine époxy modèle.

En parallèle à la caractérisation du matériau modèle, l'hexafluorophosphate de *N*-benzyl-pyrazinium, amorceur latent activé thermiquement, a été utilisé par notre laboratoire dans le cadre de travaux connexes dans le but d'évaluer et de comparer les besoins en énergie nécessaires pour effectuer une rigidification amorcée par voie thermique.

4.1. Caractéristiques de la résine époxy utilisée

La résine sélectionnée pour cette étude est une résine dérivée du bisphénol A, et notamment une résine de type diglycidyl éther de bisphénol A (ou résine DGEBA) commercialisée par la société DOW PLASTICS sous la référence DER[®] 330 (Schéma 19). La résine époxy liquide DER330 est le produit de réaction de l'épichlorohydrine et du bisphénol A.

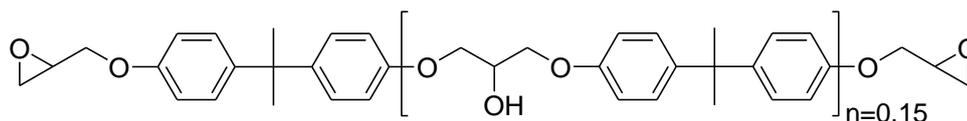


Schéma 19. Structure de la DER 330, résine de type DGEBA.

Les caractéristiques spécifiques de ce grade, compatible avec les processus cationiques, sont présentées dans le Tableau 6 (Product information DOW).

Propriété	Valeur	Méthode
Masse équivalente à 1 mole d'époxyde (g/eq)	176 - 185	ASTM D-1652
Pourcentage d'époxyde (%)	23,5 – 24,4	ASTM D-1652
Teneur en groupe époxyde (mmol.kg ⁻¹)	5400 - 5680	ASTM D-1652
Couleur (Platine Cobalt)	125 Max.	ASTM D-1209
Viscosité à 25°C (mPa.s)	7000 - 10000	ASTM D-445
Teneur en eau (ppm)	700 Max.	ASTM E-203
Densité à 25°C (g.mL ⁻¹)	1,16	ASTM D-4052
Teneur en épichlorohydrine (ppm)	5 Max.	DowM 101321
Durée de vie (mois)	24	

Tableau 6. Caractéristiques principales de la DER 330.

4.2. Cinétique de photolyse de l'amorceur sous rayonnement visible

La polymérisation réticulante est amorcée par le complexe d'hexafluorophosphate cyclopentadiényle Fe-arène, CyFeAr. Le contrôle et la compréhension de la première étape du procédé en chaîne (amorçage) est d'une importance primordiale.

La cinétique de photolyse de l'amorceur, avec comme source lumineuse un panneau électroluminescent (source de lumière blanche et « froide », ses caractéristiques sont détaillées dans le Chapitre 4, p 198), a été étudiée et notamment l'influence de la quantité de photo-amorceur ainsi que l'influence de l'épaisseur du film Kapton sur la cinétique.

L'échantillon de résine formulée (épaisseur d'environ 200 μm) est déposé entre deux lamelles de verre assemblées par un adhésif double face. L'ensemble est fixé sur un porte-échantillon en aluminium (détails du dispositif utilisé dans le Chapitre 4, p 206).

4.2.1. Influence de l'épaisseur du film polyimide sur la cinétique de photolyse

Les cinétiques de photolyse de l'amorceur CyFeAr en utilisant comme source lumineuse le panneau électroluminescent ont été réalisées avec un film PET sans film Kapton et avec film Kapton (épaisseurs 25 μm , 50 μm , 75 μm et 100 μm) (Figure 16).

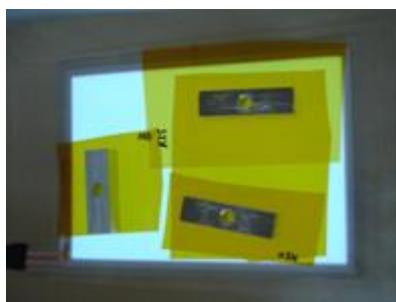


Figure 16. Irradiation des échantillons avec le panneau électroluminescent (source de lumière blanche et « froide »).

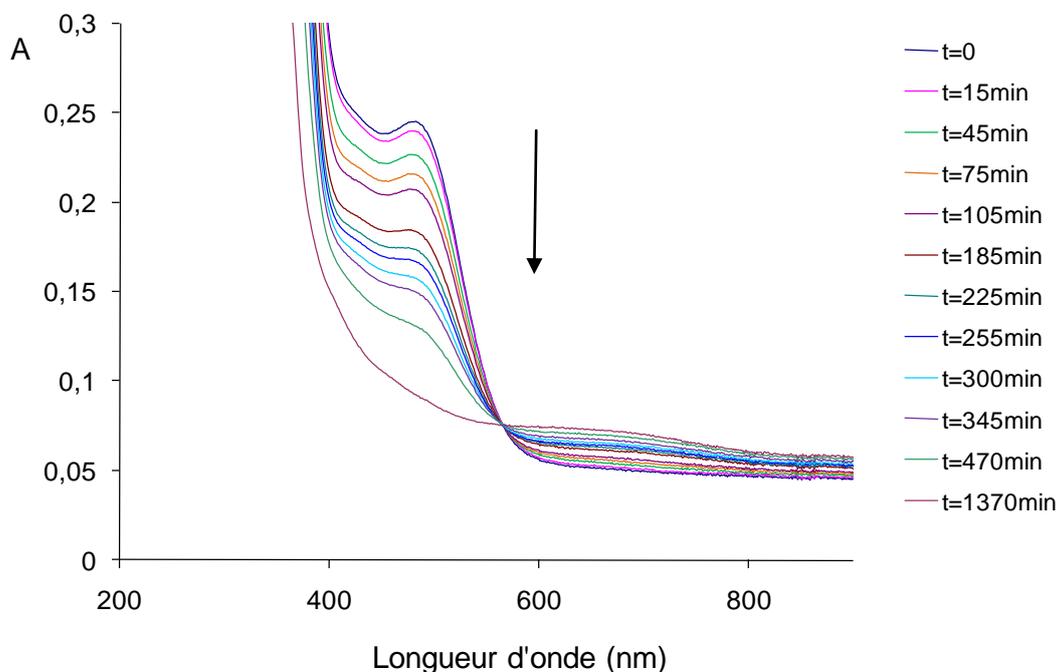


Figure 17. Suivi par spectroscopie UV/visible de la photolyse de l'amorceur CyFeAr à 2 pcr dans la résine DER 330 (Irradiation panneau électroluminescent avec PET + K25).

La photolyse de l'amorceur conduit bien à une diminution de l'absorbance dans le domaine visible (Figure 17). L'examen des spectres aux longues durées d'irradiation suggère la présence d'une absorption résiduelle par les photoproduits ; en effet le maximum caractéristique de l'amorceur CyFeAr a disparu au profit d'une traînée d'absorption. La ligne de base évolue également.

✓ *Etude de l'ordre de la cinétique*

Les données quantitatives provenant de la série de spectres obtenus montrent que la cinétique de premier ordre est bien suivie pour la photolyse induite par le panneau électroluminescent et filtrée avec un film PET et un film Kapton d'épaisseur variable (Figure 18 et Figure 19). En appelant α_t le ratio $(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)$, le tracé de $-\ln \alpha_t$ en fonction du temps est linéaire sur une grande période de temps : $-\ln \alpha_t = kt$ où k représente la constante de vitesse relative à une loi cinétique d'ordre 1 (min^{-1}).

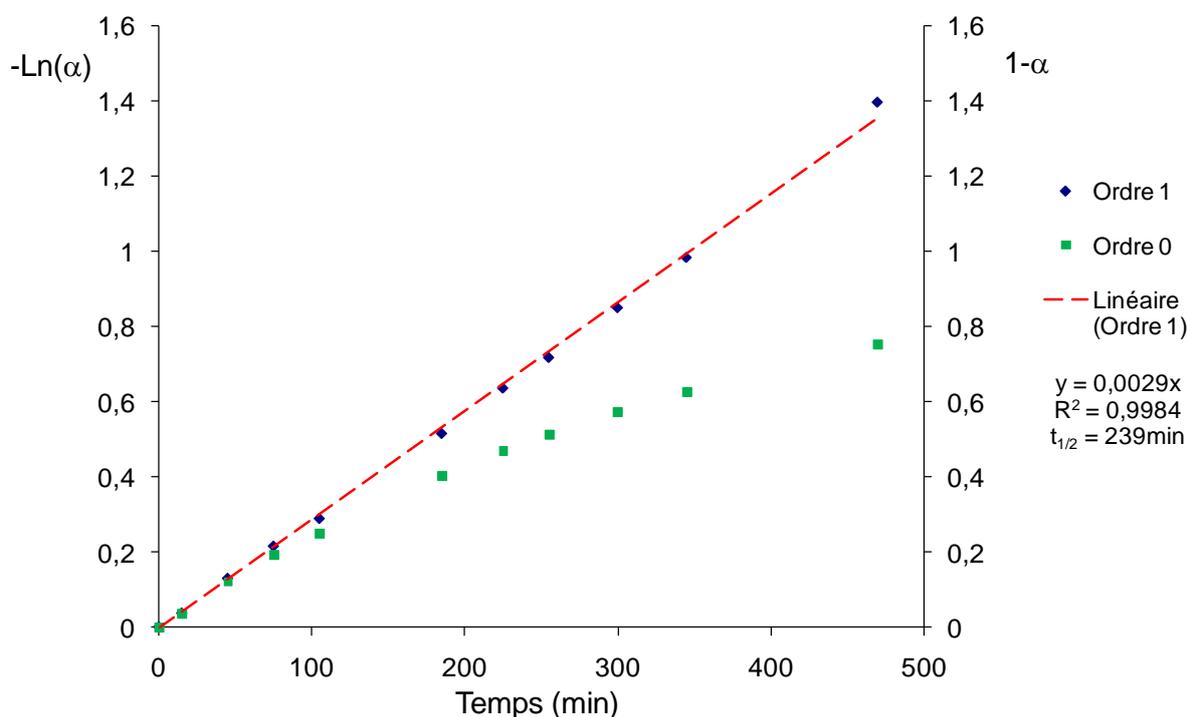


Figure 18. Représentation graphique des fonctions intégrales pour les ordres hypothétiques 0 et 1 décrivant la cinétique de photolyse de l'amorceur CyFeAr à 2 pcr dans la résine DER 330 (Irradiation panneau électroluminescent avec PET + K25).

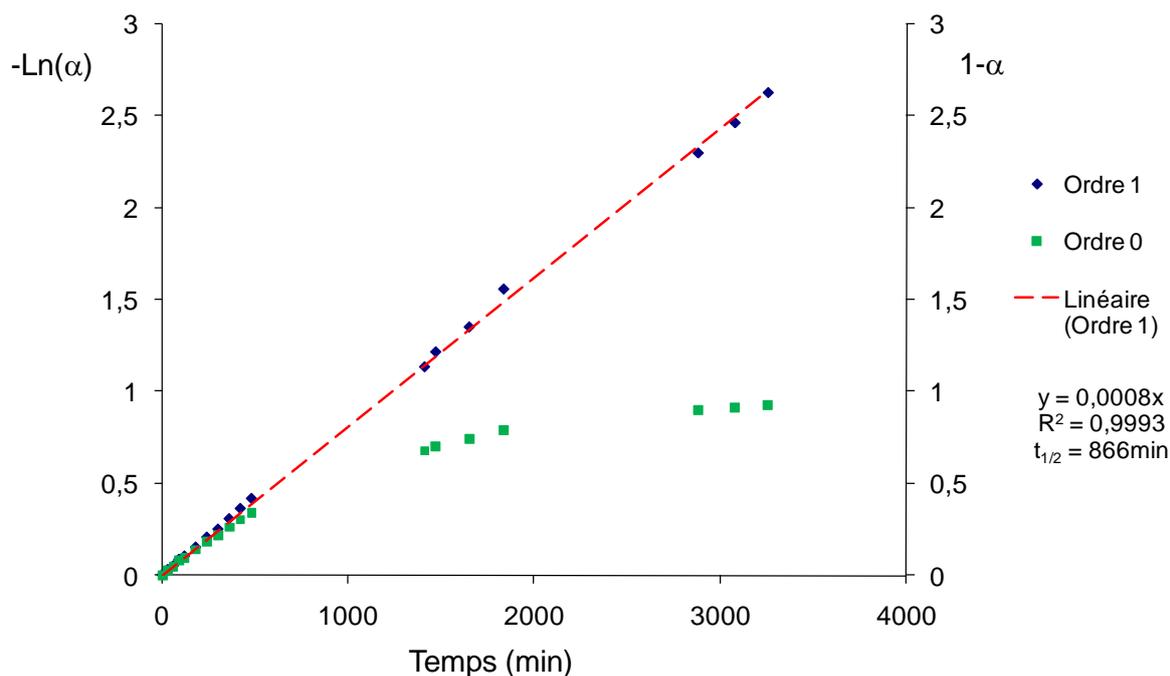


Figure 19. Représentation graphique des fonctions intégrales pour les ordres hypothétiques 0 et 1 décrivant la cinétique de photolyse de l'amorceur CyFeAr à 2 pcr dans la résine DER 330 (Irradiation panneau électroluminescent avec PET + K75).

En supposant que le rendement quantique de photolyse est maintenu constant au cours de la photolyse, la vitesse de disparition du chromophore est proportionnelle à la quantité de photons absorbés (Équation 2 où $[In]$ est la concentration instantanée en photo-amorceur, $\Phi_{\text{photolyse}}$ le rendement quantique de photolyse et I_{abs} l'intensité lumineuse absorbée).

$$-\frac{d[In]}{dt} = \Phi_{\text{photolyse}} \cdot I_{\text{abs}}$$

Équation 2.

Dans des conditions de fortes valeurs d'absorbance initiale (forte concentration de chromophore, grande épaisseur de l'échantillon), la quantité de photons absorbés ne varie pas de manière significative avec le temps, conduisant ainsi à une cinétique d'ordre zéro par rapport à la concentration en chromophore (Équation 3).

$$-\frac{d[In]}{dt} \approx \Phi_{\text{photolyse}} \cdot I_0 = Cte$$

Équation 3.

Avec le système actuel de résine et d'épaisseur d'échantillons, l'absorbance dans le domaine d'émission de la source est moyenne ou faible. Avec un filtre de PET uniquement, la cinétique apparente suit un ordre intermédiaire n compris entre 0 et 1 (Figure 20).

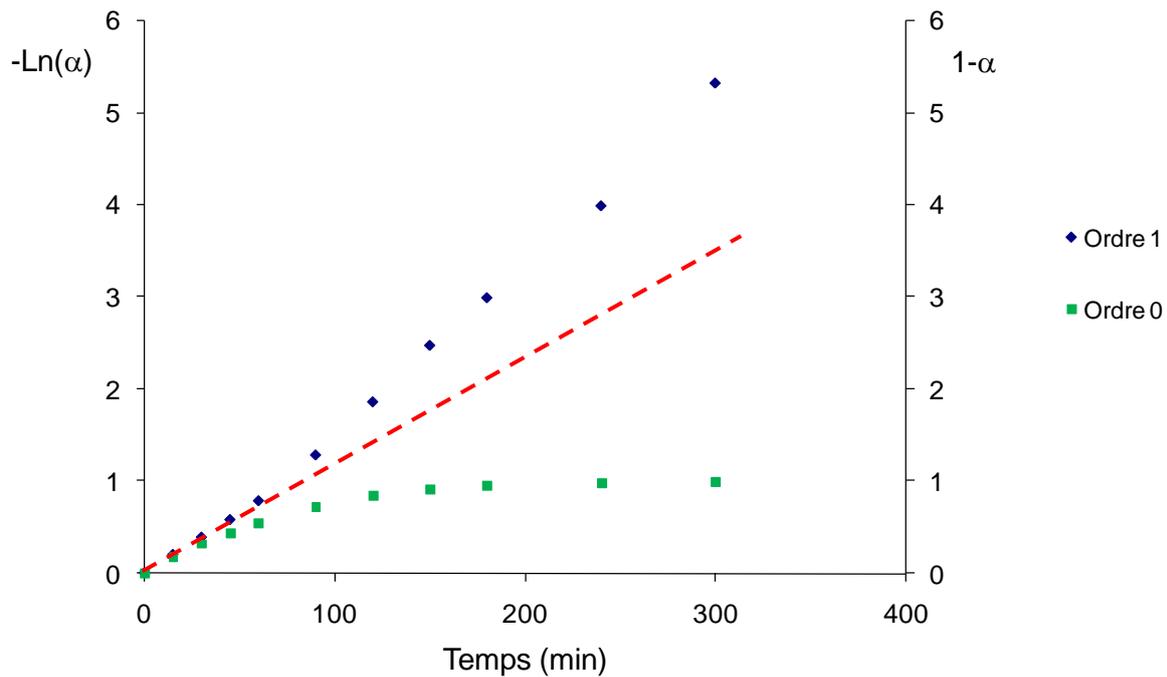


Figure 20. Représentation graphique des fonctions intégrales pour les ordres hypothétiques 0 et 1 décrivant la cinétique de photolyse de l'amorceur CyFeAr à 2 pcr dans la résine DER 330 (Irradiation panneau électroluminescent avec PET) ($0 < n < 1$).

En plaçant un film de Kapton pour intercepter la lumière incidente, le domaine d'absorption efficace est limité au domaine de faible absorption sur le côté droit du spectre. La quantité de photons absorbés est dans ces conditions proportionnelle à la quantité de chromophore (Équation 4).

$$I_{abs} = 2,303 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c \cdot I_0$$

Équation 4.

En conséquence, une cinétique d'ordre 1 est attendue (Équation 5 et Équation 6) et est effectivement observée expérimentalement.

$$-\frac{d[In]}{dt} \approx 2,303 \Phi_{photolyse} \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot [In]_t$$

Équation 5.

$$-Ln \frac{[In]_t}{[In]_0} \approx k \cdot t \quad \text{avec} \quad k = 2,303 \cdot \Phi_{photolyse} \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l$$

Équation 6.

Il a été observé que les temps nécessaires à la décomposition de 50% du photo-amorceur (demi-vie du photo-amorceur $t_{1/2}$, Équation 7) varient approximativement linéairement en fonction de l'épaisseur du film polyimide (Kapton) (Tableau 7 et Figure 21).

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k}$$

Équation 7.

Épaisseur du film Kapton (μm)	$t_{1/2}$ (min) PET + Kapton	k 1 ^{er} ordre (min^{-1}) avec PET + Kapton
0	120	-
25	239	3.10^{-3}
50	495	$1,4.10^{-3}$
75	866	$0,8.10^{-3}$
100	990	$0,7.10^{-3}$

Tableau 7. Valeurs de $t_{1/2}$ et de la constante k du premier ordre pour des épaisseurs de film polyimide différentes (Formulation DER330 + 2 pcr de CyFeAr).

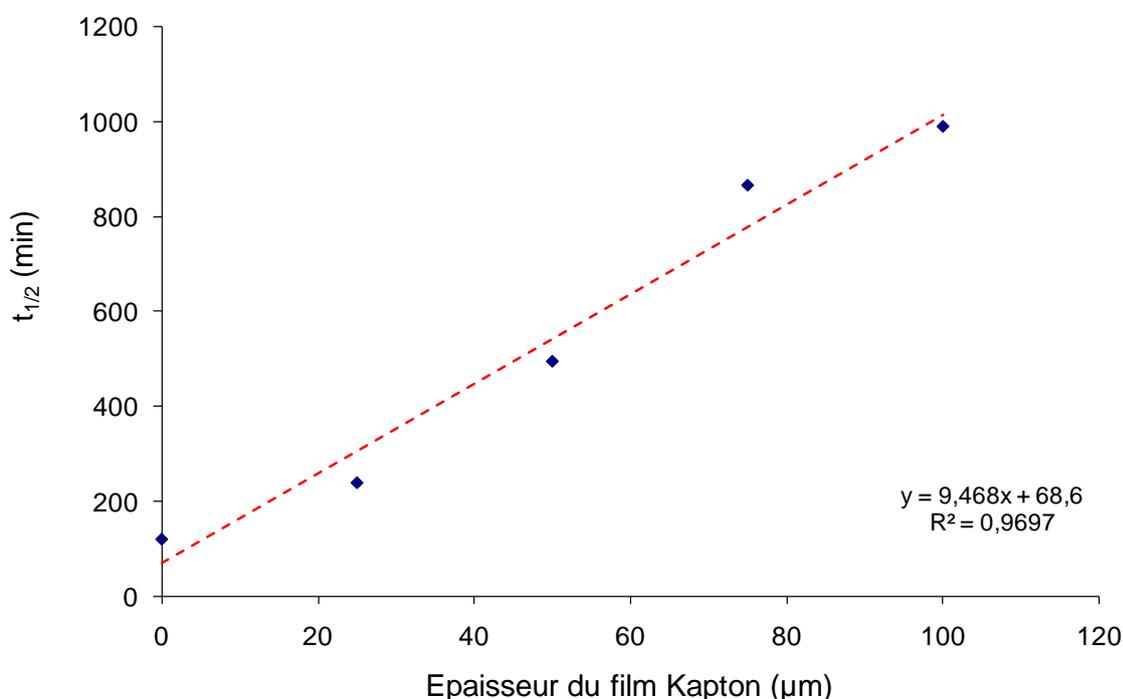


Figure 21. Evolution de la demi-vie de l'amorceur en fonction de l'épaisseur du film polyimide (Irradiation PEL) (Formulation DER330 + 2 pcr de CyFeAr).

La théorie prévoit une variation exponentiellement décroissante de l'intensité lumineuse incidente en fonction de l'épaisseur du film filtrant le faisceau incident. On observe toutefois une variation approximativement linéaire de la demi-vie de l'amorceur, compte tenu des marges d'erreurs et de la gamme d'absorbance considérée. Ce résultat présente un intérêt pratique pour pouvoir prédire un temps de photolyse recommandé en fonction de l'épaisseur du film polyimide présent.

4.2.2. Influence de la quantité de photo-amorceur sur la cinétique de photolyse

Des cinétiques de photolyse de l'amorceur CyFeAr à 4 pcr et 1 pcr dans la résine DER 330 ont été suivies par spectroscopie d'absorption UV/visible avec comme filtres un film de PET et un film de Kapton d'épaisseur 50 μ m (Figure 22).

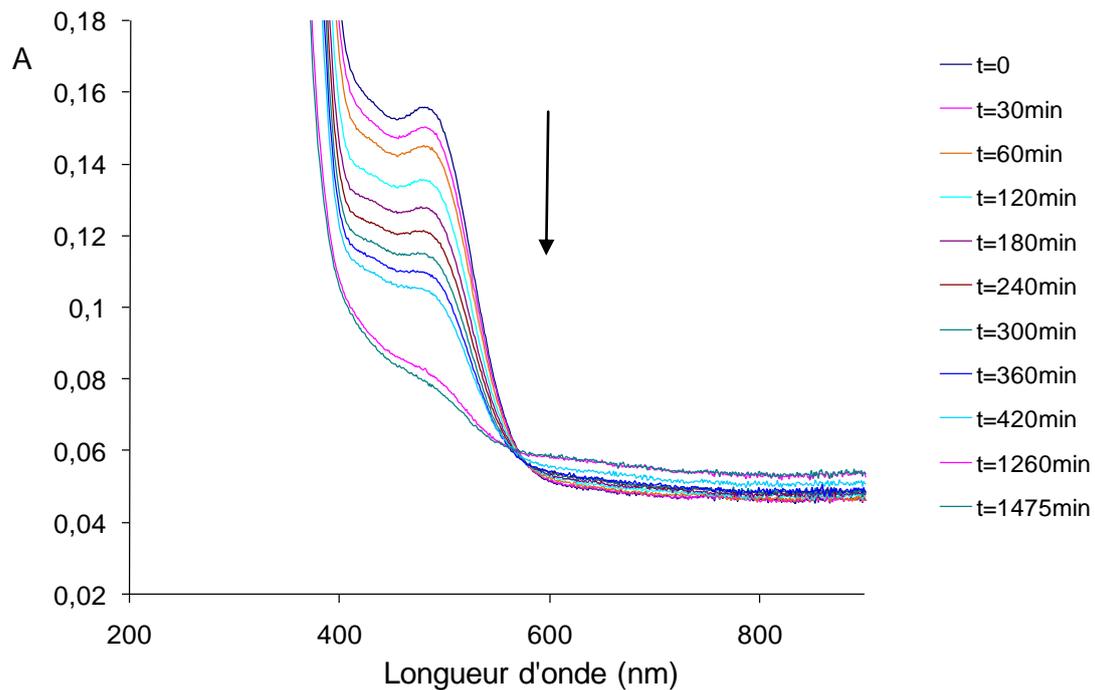


Figure 22. Suivi par spectroscopie UV/visible de la photolyse de l'amorceur CyFeAr à 1 pcr dans la résine DER 330 (Irradiation panneau électroluminescent avec PET + K50).

La loi cinétique d'ordre 1 est bien respectée (Figure 23).

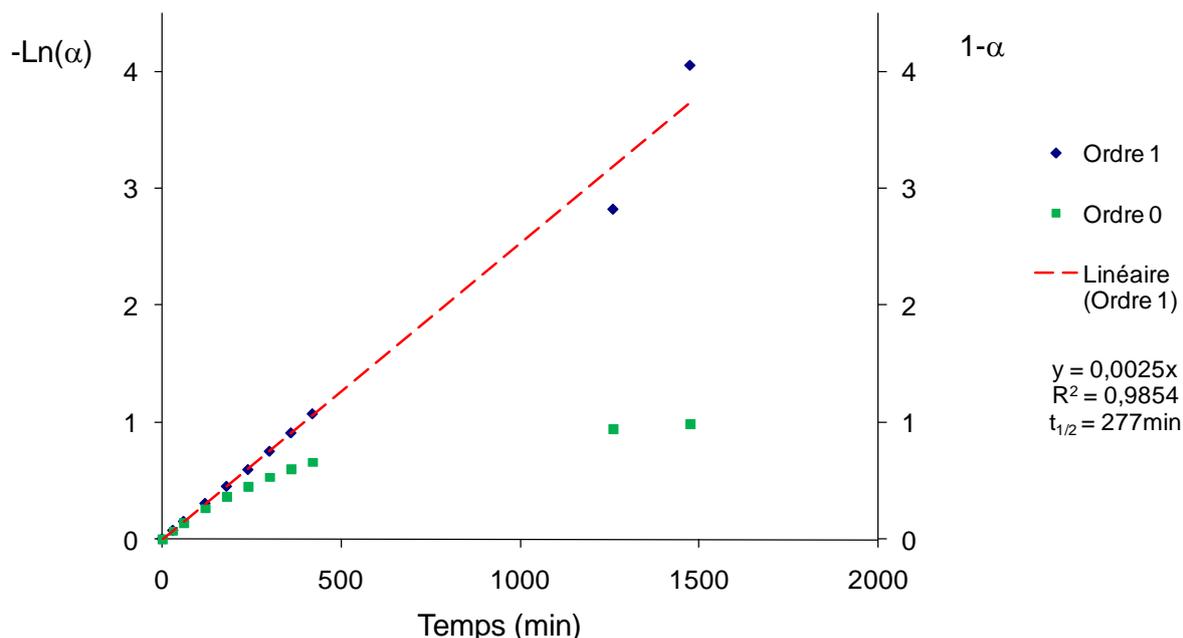


Figure 23. Représentation graphique des fonctions intégrales pour les ordres hypothétiques 0 et 1 décrivant la cinétique de photolyse de l'amorceur CyFeAr à 1 pcr dans la résine DER 330 (Irradiation panneau électroluminescent avec PET + K50).

L'augmentation de la quantité de photo-amorceur dans la formulation entraîne une augmentation de la demi-vie ainsi qu'une diminution de la constante de vitesse k du premier ordre (Tableau 8).

Formulation	$t_{1/2}$ (min) PET + K50	k du 1 ^{er} ordre (min^{-1}) avec PET + K50
DER 330 + 1 pcr CyFeAr	277	$2,5 \cdot 10^{-3}$
DER 330 + 2 pcr CyFeAr	495	$1,4 \cdot 10^{-3}$
DER 330 + 4 pcr CyFeAr	578	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Tableau 8. Valeurs de la pente à l'origine k de la fonction intégrée de loi cinétique d'ordre 1 de photolyse de l'amorceur CyFeAr à x pcr dans la résine DER 330 et demi-vie de l'amorceur CyFeAr à x pcr dans la DER 330 sous lumière visible avec film de PET et K50.

En se penchant sur la quantité absolue d'amorceur photolysé (Tableau 9), on s'aperçoit que pour avoir une même quantité d'amorceur photolysé ce sera plus rapide en augmentant la quantité d'amorceur dans la formulation mais en contrepartie effet d'écran interne.

Formulation	$t_{1/2}$ (min)	Quantité « absolue » de CyFeAr photolysé (pcr)
DER 330 + 1 pcr CyFeAr	277	0,5
DER 330 + 2 pcr CyFeAr	495	1
DER 330 + 4 pcr CyFeAr	578	2

Tableau 9. Valeurs de la quantité « absolue » d'amorceur photolysé à $t_{1/2}$ pour des formulations contenant différentes pcr d'amorceur.

4.2.3. Suivi cinétique de photolyse de l'amorceur CyFeAr au travers du tissu imprégné en sandwich entre deux films de PET

Sur le panneau électroluminescent sont placés dans l'ordre : un film de PET, un film de K50, un rectangle de tissu imprégné (tissu de verre E Porcher Industrie 130g.m⁻²) avec une formulation DER 330 + 2 pcr de CyFeAr en sandwich entre deux film de PET de 125 μ m d'épaisseur et le porte-échantillon en aluminium avec la formulation DER 330 + 2 pcr de CyFeAr.

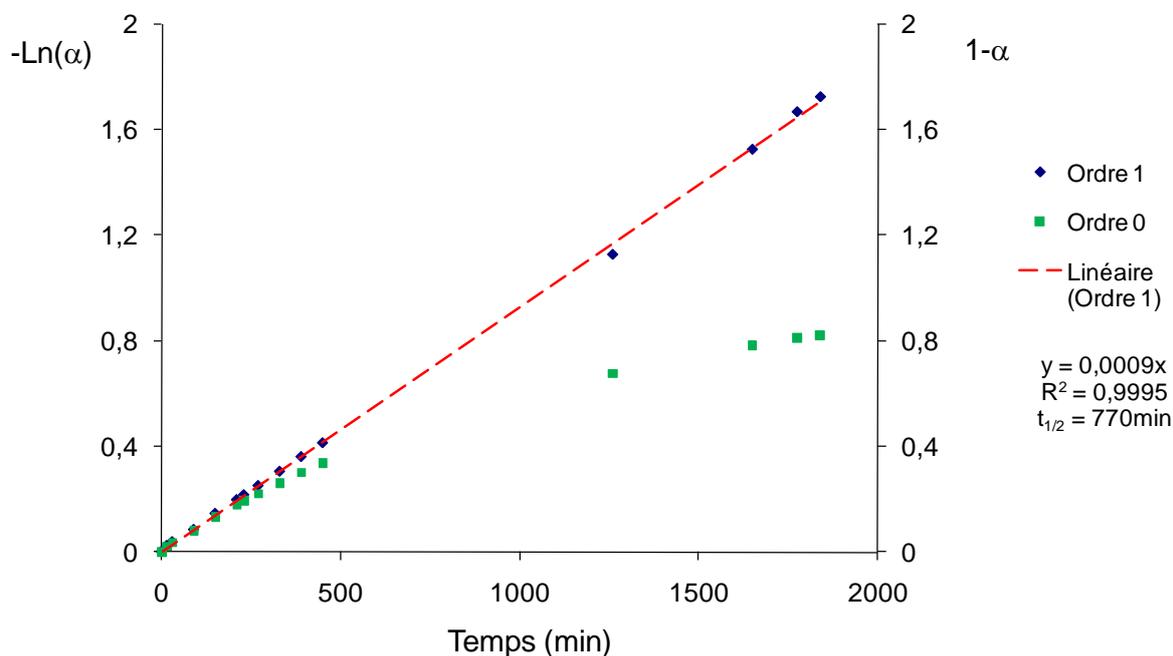


Figure 24. Représentation graphique des fonctions intégrales pour les ordres hypothétiques 0 et 1 décrivant la cinétique de photolyse de l'amorceur CyFeAr à 2 pcr dans la résine DER 330 (Irradiation panneau électroluminescent avec PET + film Kapton 50 μ m + Tissu imprégné en sandwich entre 2 films de PET 125 μ m).

La Figure 24 montre que la loi cinétique d'ordre 1 est bien respectée pour la photolyse induite par le panneau électroluminescent et pour un rayonnement filtré avec un film de PET,

un film Kapton de 50 μm d'épaisseur (K50) et un rectangle de tissu imprégné. Les valeurs de $t_{1/2}$ et de la constante k du premier ordre sont données dans le Tableau 10.

Formulation	$t_{1/2}$ (min) PET + K50 + Tissu imprégné	k du 1 ^{er} ordre (min^{-1}) avec PET + K50 + Tissu imprégné
DER 330 + 2 pcr CyFeAr	770	$0,9 \cdot 10^{-3}$

Tableau 10. Valeur de la pente à l'origine k de la fonction intégrée de loi cinétique d'ordre 1 de photolyse de l'amorceur CyFeAr à 2 pcr dans la résine DER 330 et demi-vie de l'amorceur CyFeAr à 2 pcr dans la DER 330 sous lumière visible avec film de PET, film Kapton 50 μm et tissu imprégné coincé entre de film de PET 125 μm .

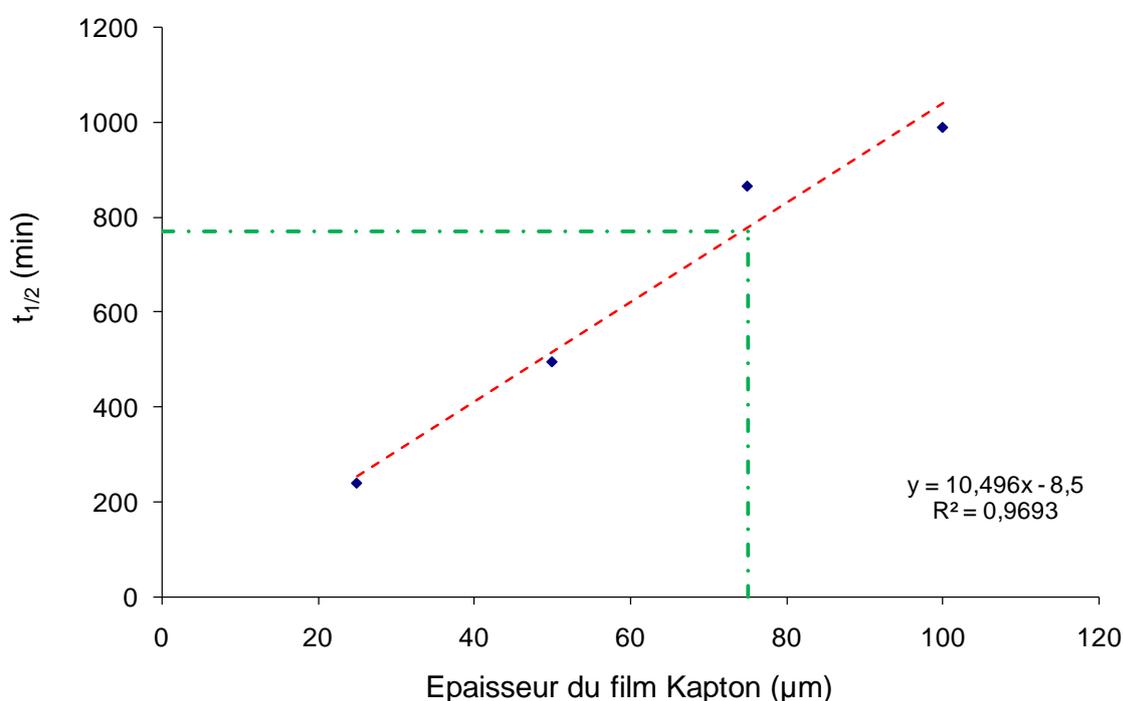


Figure 25. Evolution de la demi-vie de l'amorceur en fonction de l'épaisseur du film polyimide.

Une cinétique réalisée avec un film de polyimide d'épaisseur 50 μm et à travers du tissu imprégné en sandwich entre deux films de PET est équivalent à une cinétique réalisée avec un film polyimide d'épaisseur 75 μm (Figure 25).

4.2.4. Conclusion

Des lois cinétiques simples peuvent être appliquées pour décrire la photolyse : sans film polyimide l'ordre de la cinétique est compris entre 0 et 1, avec un film polyimide la cinétique est de 1^{er} ordre. Un film polyimide Kapton filtre la lumière visible incidente ce qui

implique des valeurs d'absorbance faibles dans le domaine utile du flux de lumière incident c'est pourquoi l'ordre apparent de la cinétique est de premier ordre. La demi-vie ($t_{1/2}$) du photo-amorceur a été déterminée sous diverses conditions.

4.3. Réticulation de la résine sous rayonnement visible

L'étude réalisée a pour objectif de comparer différentes sources lumineuses, d'observer l'effet du temps de recuit et l'effet de la quantité de photo-amorceur sur le taux de conversion.

La conversion des fonctions époxyde est déterminée par spectroscopie infrarouge en suivant la diminution de la bande d'absorbance caractéristique des époxydes et en prenant comme référence une bande invariante caractéristique des aromatiques.⁶⁷ Cette méthode, décrite dans la partie expérimentale, permet d'obtenir les taux de conversion avec une précision d'environ 5%.

Afin d'établir des corrélations entre conditions de traitement et conversion, des échantillons sous forme de barreaux ont été réalisés en contrôlant les paramètres d'élaboration : durée d'irradiation, température et durée de la post-cuisson.

4.3.1. Effet de la source lumineuse

Deux sources lumineuses ont été utilisées : un panneau électroluminescent (source de lumière blanche et « froide ») et un projecteur 60W. Les taux de conversion obtenus après un recuit dans des conditions données pour les échantillons irradiés avec le panneau électroluminescent sont équivalents à ceux obtenus avec le projecteur 60W (Tableau 11).

Pour certains barreaux les taux de conversion obtenus en utilisant le panneau électroluminescent comme source lumineuse sont même légèrement supérieurs.

Cela peut s'expliquer par le fait que lors d'une irradiation avec le projecteur, la température de l'échantillon atteint les 60°C ce qui peut induire un début de polymérisation durant la photolyse et rendre le milieu plus visqueux empêchant ainsi une photolyse complète. Avec le panneau électroluminescent la température de l'échantillon ne dépasse pas les 30°C.

⁶⁷ Degrand, H.; Cazaux, F.; Coqueret, X.; Defoort, B., *et al.*, Thermal effects on the network structure of diglycidyl ether of bisphenol-A polymerized by electron-beam in the presence of an iodonium salt. *Radiation Physics and Chemistry* **2003**, 68, (5), 885-91.

Formulation	Source lumineuse	Durée d'irradiation (h)	Durée et température de recuit (h/°C)	Conversion π (%)
DER 330 + 4 pcr CyFeAr	Projecteur	1,5	2 / 60°C	54
DER 330 + 4 pcr CyFeAr	PEL	24	2 / 60°C	52
DER 330 + 3 pcr CyFeAr	Projecteur	1,5	2 / 80°C	59
DER 330 + 3 pcr CyFeAr	PEL	24	2 / 80°C	65

Tableau 11. Valeurs des taux de conversion obtenus pour des barreaux contenant 4 ou 3 pcr d'amorceur, irradiés sous un projecteur (lampe halogène, 60W) ou un panneau électroluminescent.

4.3.2. Effet du temps de recuit

En règle générale, le taux de conversion augmente avec le temps de recuit.

Pour mesurer l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de recuit, une série de barreaux a été réalisée avec la résine DER 330 à 2 pcr en CyFeAr en augmentant la durée du temps de recuit de 10 min à 120 min à des températures de 60°C et 80°C. Pour cette série la source lumineuse choisie était le panneau électroluminescent (24h d'irradiation), de sorte que la polymérisation ait lieu lors du recuit et non pas durant l'activation lumineuse. Une seule mesure infrarouge n'étant pas réellement représentative, il est donc nécessaire d'effectuer plusieurs mesures pour chaque échantillon afin de valider les résultats.

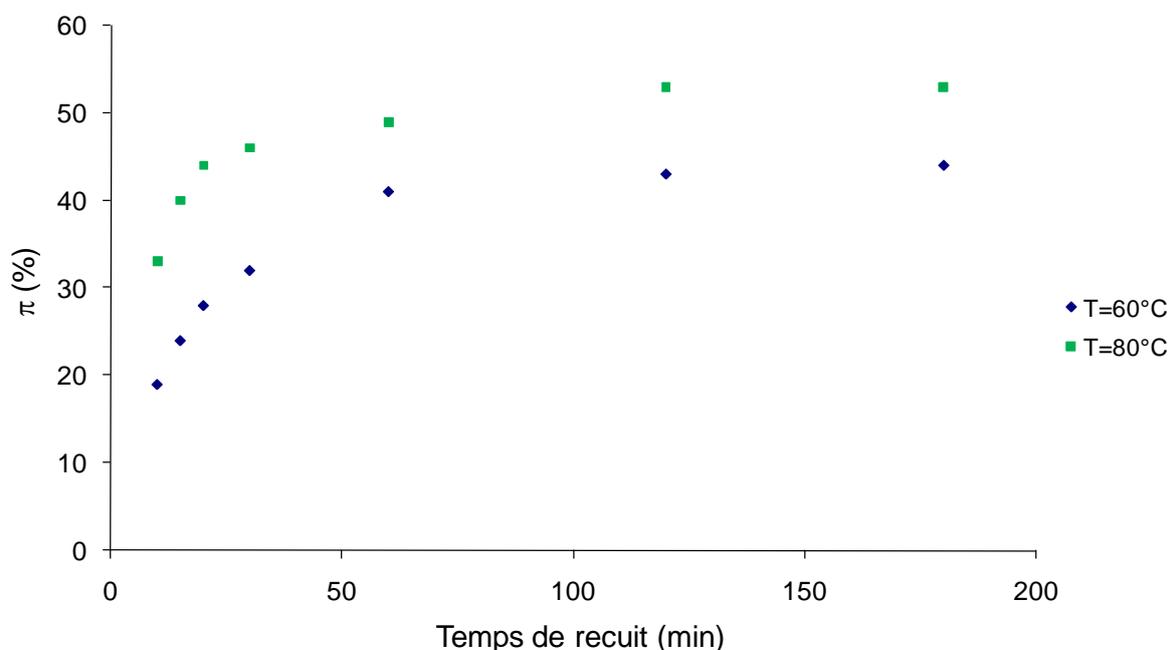


Figure 26. Evolution du taux de conversion en fonction du temps de recuit pour la résine DER 330 à 2 pcr d'amorceur CyFeAr traitée sous le panneau électroluminescent durant 24h.

Les résultats sont présentés sur la Figure 26. Pour une température de 60°C, le taux de conversion se stabilise et n'évolue quasiment plus à partir d'une heure de recuit ($\pi \sim 43\%$). Pour une température de 80°C, le taux de conversion se stabilise également aux alentours de $\pi \sim 53\%$.

4.3.3. Effet de la quantité de photo-amorceur

Pour étudier l'effet de la quantité de photo-amorceur, une série de barreaux a été réalisée en utilisant des formulations à 2, 3 et 4 pcr en CyFeAr dans la résine DER 330 et en conservant les mêmes conditions de polymérisation pour chaque barreau (temps d'irradiation et de recuit ainsi que la température de recuit). Les échantillons sont ensuite analysés en spectroscopie infrarouge afin de déterminer les taux de conversion.

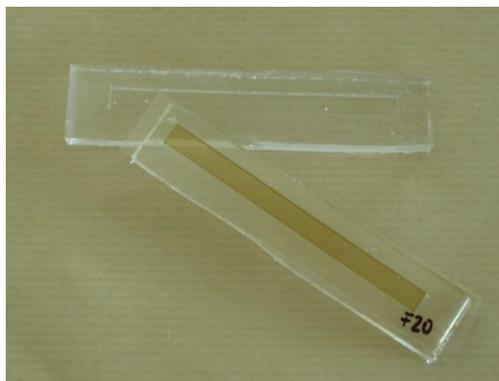


Figure 27. Moules et barreau utilisés pour la caractérisation de résine époxyde.

Pour chaque concentration en amorceur, deux barreaux sont réalisés (Figure 27). Et pour chaque barreau, au minimum deux pastilles KBr sont analysées par spectroscopie IRTF afin de pouvoir calculer plusieurs taux de conversion et ainsi estimer la dispersion des mesures réalisées.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 12.

Formulation	Conversion π		
	(%)		
DER 330 + 4 pcr CyFeAr	59	61	61
DER 330 + 4 pcr CyFeAr	63	62	65
DER 330 + 3 pcr CyFeAr	59	62	63
DER 330 + 3 pcr CyFeAr	60	59	62
DER 330 + 2 pcr CyFeAr	48	49	
DER 330 + 2 pcr CyFeAr	48	48	

Tableau 12. Valeurs des taux de conversion obtenus à partir de barreaux en faisant varier la quantité d'amorceur (irradiation 1h30 sous le projecteur (lampe halogène, 60W) et recuit 2h à 80°C).

Une nette augmentation du taux de conversion est observée en passant de la résine DER 330 à 2 pcr à celle contenant 3 pcr de CyFeAr : de 48 à environ 61% (valeur moyenne calculée pour la formulation DER 330 + 3 pcr de CyFeAr).

En revanche, en passant de 3 pcr à 4 pcr de CyFeAr dans la résine DER 330 le taux de conversion ne varie pas de façon significative.

La même série de barreaux a été réalisée en supprimant le recuit. Les échantillons sont irradiés durant 1h30 sous le projecteur 60W (la température à l'intérieur des moules en silicone est d'environ 61°C). Pour chaque échantillon, deux mesures infrarouge sont effectuées. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 13.

Pour la série de barreaux n'ayant pas subi de recuit, l'augmentation du taux de conversion en fonction de la quantité de photo-amorceur dans la résine est bien marquée : de $\pi \sim 39\%$ pour 2 pcr, à $\pi \sim 49\%$ pour 3 pcr et à $\pi \sim 55\%$ pour 4 pcr.

Formulation	Conversion	
	π (%)	
DER 330 + 4 pcr CyFeAr	57	57
DER 330 + 4 pcr CyFeAr	52	54
DER 330 + 3 pcr CyFeAr	48	49
DER 330 + 3 pcr CyFeAr	48	49
DER 330 + 2 pcr CyFeAr	39	36
DER 330 + 2 pcr CyFeAr	39	41

Tableau 13. Valeurs des taux de conversion obtenus à partir de barreaux en faisant varier la quantité d'amorceur (irradiation 1h30 sous le projecteur (lampe halogène, 60W) et sans recuit).

4.3.4. Conclusion

L'utilisation du panneau électroluminescent permet d'obtenir des taux de conversion équivalents à ceux obtenus avec le projecteur 60W et présente de plus l'avantage de ne pas induire une polymérisation importante durant l'activation lumineuse (photolyse à froid). L'augmentation du temps de recuit entraîne une augmentation du taux de conversion. Mais ce dernier se stabilise et n'évolue quasiment plus à partir d'une heure de recuit à une température de 60°C ou 80°C.

En augmentant la quantité de photo-amorceur (de 2 à 4 pcr), le taux de conversion augmente. Les barreaux réalisées avec différentes quantités d'amorceur ont été analysés en DMA afin d'étudier l'effet de la quantité de CyFeAr sur la transition vitreuse de réseaux époxy polymérisés.

4.4. Effet de la quantité de photo-amorceur sur la T_g des réseaux époxy polymérisés

4.4.1. Bilan des travaux antérieurs

Les premières expériences²³ (en 2004 et 2005) avaient montré que la position du maximum du pic de $\tan \delta$ augmentait avec la température de recuit jusqu'à une température de recuit de 110°C. Au-delà de cette température, la position du maximum du pic de $\tan \delta$ se maintenait aux alentours de 100°C avec apparition d'un épaulement glissant vers les hautes températures. Sur les courbes de DMA, un second pic sur la courbe de $\tan \delta$ était observé à une température voisine de la température de recuit appliquée.

Des essais avaient été reproduits en réalisant un recuit contrôlé à Astrium-ST sur des barreaux de DER330 avec 2 pcr d'amorceur CyFeAr (mélange Astrium-ST) préparés par photopolymérisation (rétroprojecteur Liesegang II (lampe Xénon, Xenophot, 250W) (OHP1), 2 heures) puis fixation par recuit de 2h à 60°C au LCOM (fin juillet 2005). Les spectres thermomécaniques obtenus à partir de barreaux recuits à des températures croissantes (Astrium-ST) confirmaient une évolution atypique du pic de $\tan \delta$ sur lequel on peut se baser pour la détermination de la température de transition vitreuse des réseaux (Figure 28).

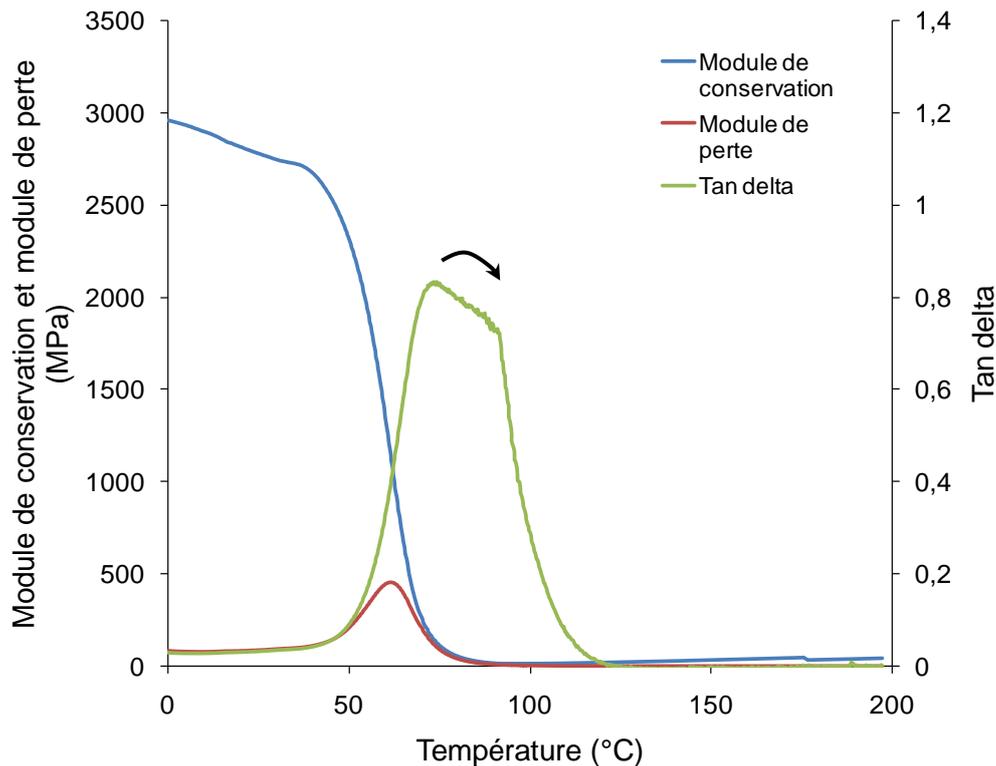


Figure 28. Spectre thermomécanique d'un barreau de résine DER330 avec 2 per d'amorceur recuit 1h à 130°C après un premier traitement de 2h à 60°C.

L'hypothèse du piégeage des centres actifs dans des clusters bien réticulés, avec des domaines interstitiels, continus ou non, sous-polymérisés, avait été proposée pour interpréter ce comportement (Figure 29).

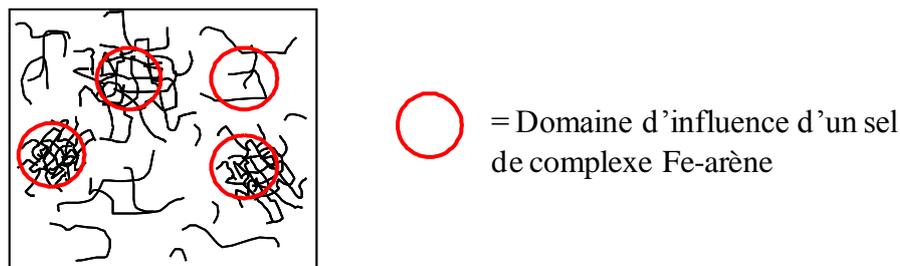


Figure 29. Illustration du piégeage des centres actifs dans des clusters bien réticulés avec des domaines sous-polymérisés.

La conversion et la température de transition vitreuse sont peut-être contrôlées de manière directe par le nombre de sites d'amorçage. Les caractéristiques thermomécaniques du réseau formé peuvent donc être très dépendantes de la quantité d'amorceur.

Afin de valider cette hypothèse, des matériaux ont été élaborés à partir de la résine époxy DER 330 amorcée par des quantités variables d'amorceur CyFeAr.

4.4.2. Analyse des résines époxydes polymérisées

La photolyse est réalisée en utilisant comme source d'irradiation le panneau électroluminescent qui n'induit pas une polymérisation immédiate importante (photolyse à froid) et non pas avec le projecteur qui dégage trop de chaleur (il a déjà été montré que le panneau électroluminescent permettait d'obtenir des taux de conversion aussi élevés qu'avec l'utilisation du projecteur). Des échantillons contenant 1, 2, 3 et 4 pcr de CyFeAr ont subi des recuits de 2h à 80°C et 2h à 150°C pour étudier le comportement de T_g avec des fortes températures de recuit

Les taux de conversion obtenus pour ces différents échantillons sont présentés dans le Tableau 14. Le taux de conversion étant un paramètre moyen, il fournit cependant peu de renseignements sur l'hétérogénéité de la distribution.

Formulation	Température de recuit (°C)	Conversion π (%)	
DER 330 + 1 pcr CyFeAr	80°C	38	39
DER 330 + 2 pcr CyFeAr	80°C	51	53
DER 330 + 3 pcr CyFeAr	80°C	60	60
DER 330 + 4 pcr CyFeAr	80°C	62	63
DER 330 + 1 pcr CyFeAr	150°C	36	40
DER 330 + 2 pcr CyFeAr	150°C	63	62
DER 330 + 3 pcr CyFeAr	150°C	76	77
DER 330 + 4 pcr CyFeAr	150°C	86	89

Tableau 14. Taux de conversion de barreaux contenant des quantités d'amorceur différentes (irradiation 24h sous le panneau électroluminescent et recuit de 2h à 80°C ou 150°C).

Ces barreaux ont fait l'objet d'analyses par DMA. Au vu des courbes de DMA les résultats semblent aller dans le sens escompté. Le maximum de la courbe de $\tan \delta$ se déplace vers les hautes températures avec l'augmentation de la quantité d'amorceur.

Dans chaque cas, la température de transition vitreuse augmente de façon approximativement linéaire avec l'augmentation du taux de conversion (Figure 30 et Figure 31).

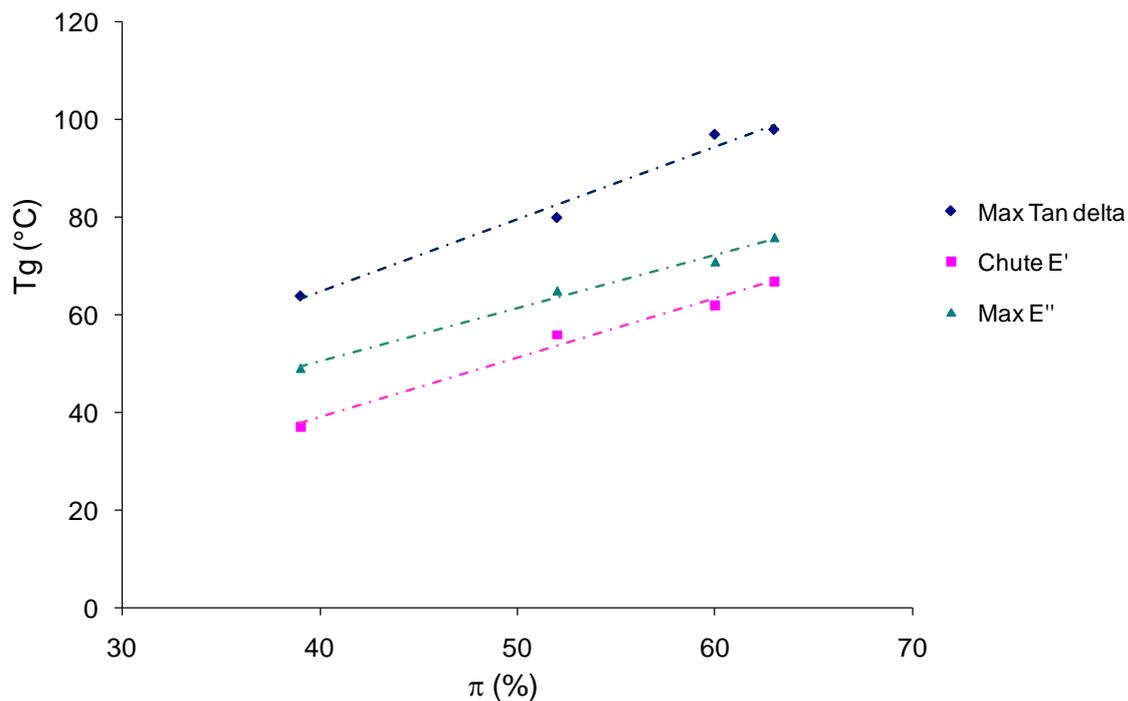


Figure 30. Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de conversion pour des barreaux contenant des quantités croissantes d'amorceur 1, 2, 3 et 4 pcr (Irradiation 24 sous PEL et recuit 2h à 80°C).

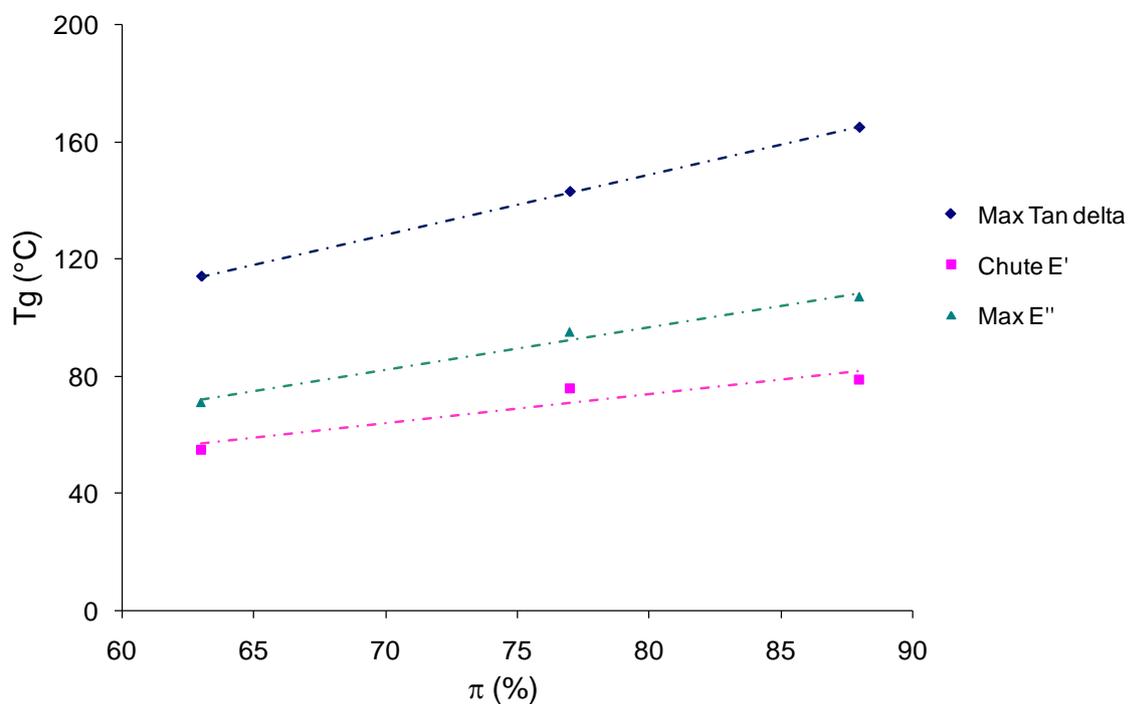


Figure 31. Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de conversion pour des barreaux contenant des quantités croissantes d'amorceur 2, 3 et 4 pcr (Irradiation 24 sous PEL et recuit 2h à 150°C).

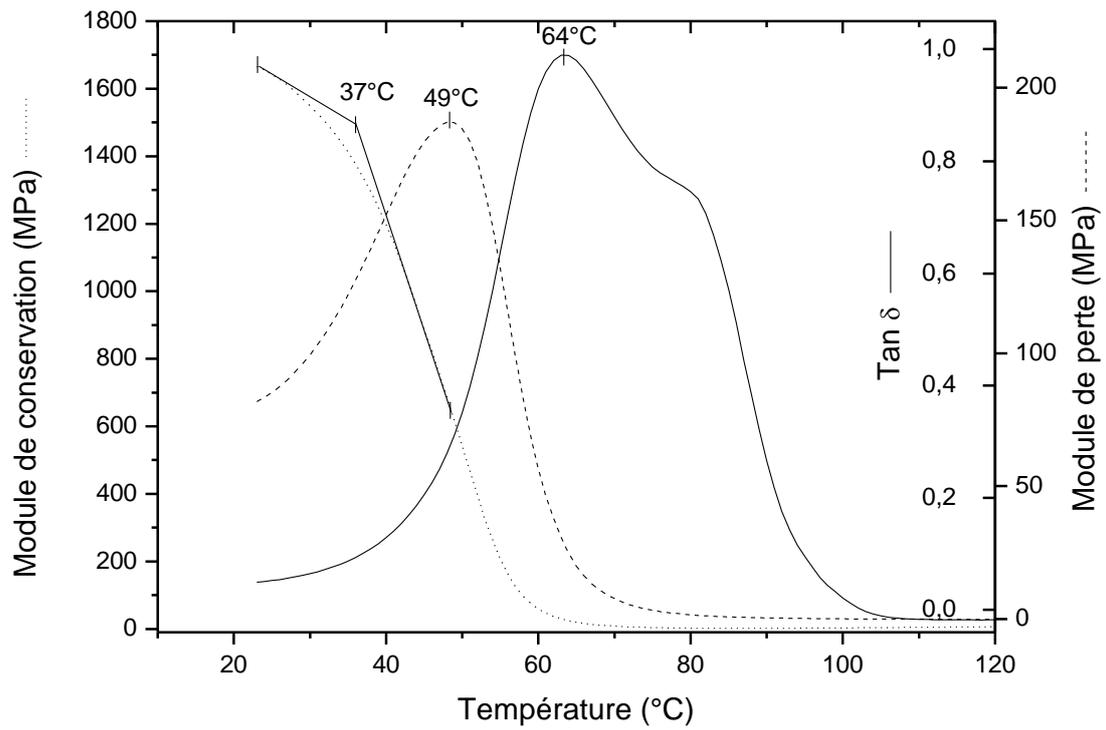


Figure 32. Spectre thermomécanique d'un barreau de résine DER 330 + 1 pcr de CyFeAr (Irradiation 24h et recuit 2h à 80°C).

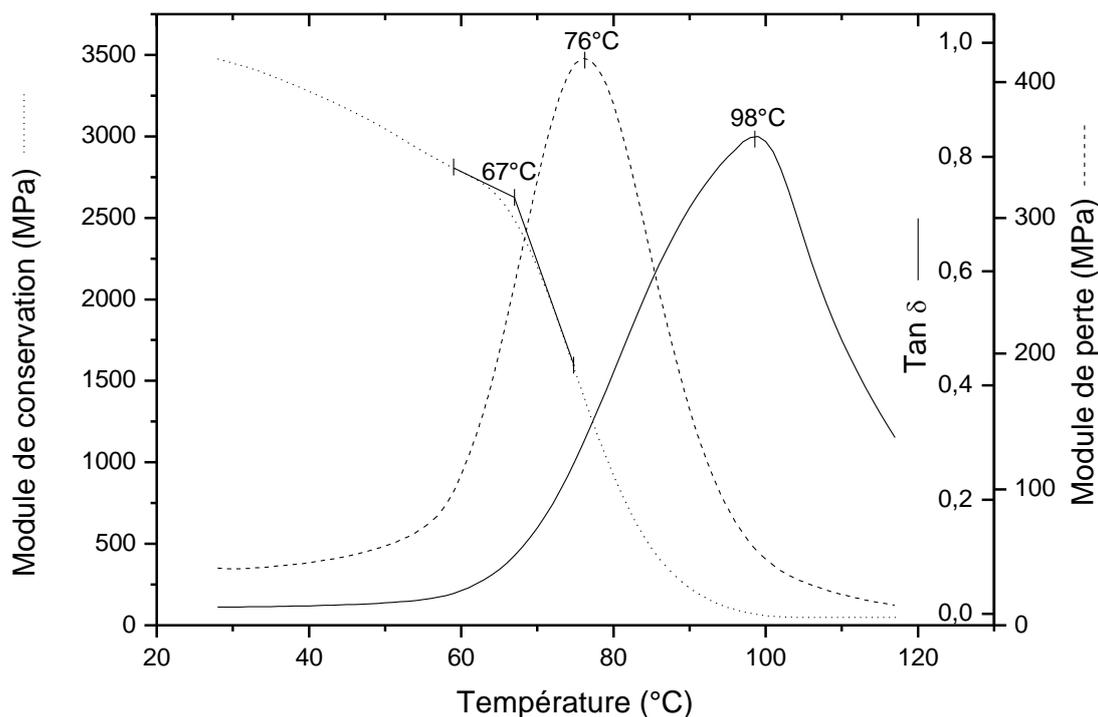


Figure 33. Spectre thermomécanique d'un barreau de résine DER 330 + 4 pcr de CyFeAr (Irradiation 24h et recuit 2h à 80°C).

En augmentant la quantité d'amorceur, l'évolution atypique du pic de $\tan \delta$ n'est plus observée (Figure 32 et Figure 33).

L'hypothèse est vérifiée : les caractéristiques thermomécaniques du réseau formé sont bien dépendantes de la quantité de photo-amorceur. Des teneurs en amorceur de 3 à 4 pcr conduisent à des taux de conversion satisfaisants et rendent moins critiques les phénomènes liés à l'hétérogénéité de la réticulation.

4.5. Modélisation de la post-polymérisation

Les analyses précédentes nous permettent d'obtenir des informations quantitatives sur la cinétique de photolyse de l'amorceur CyFeAr ($t_{1/2}$, constante k du premier ordre) et ainsi de déterminer les durées d'exposition correspondant à un maximum de photolyse (photolyse

presque complète). Ces données rendent possible l'étude et la modélisation de la post-polymérisation à partir d'un état chimique bien défini.⁶⁸

Des échantillons sous forme de barreaux ont été préparés en contrôlant les paramètres de traitement. Les facteurs étudiés étaient la durée d'irradiation, la température et la durée du recuit.

Pour mesurer l'évolution de la conversion en fonction du temps, une série de barreaux a été réalisée avec la DER330 et l'amorceur CyFeAr en augmentant la durée du recuit de 10 min à 120 min à une température de 60°C jusqu'à 140°C. La source lumineuse utilisée était un panneau électroluminescent (source de lumière blanche et « froide ») : irradiation pendant 24h. La conversion des fonctions époxy de la résine est déterminée par analyse infrarouge (pastilles KBr). Le maximum de conversion π est obtenu après environ 1h de recuit (Figure 34).

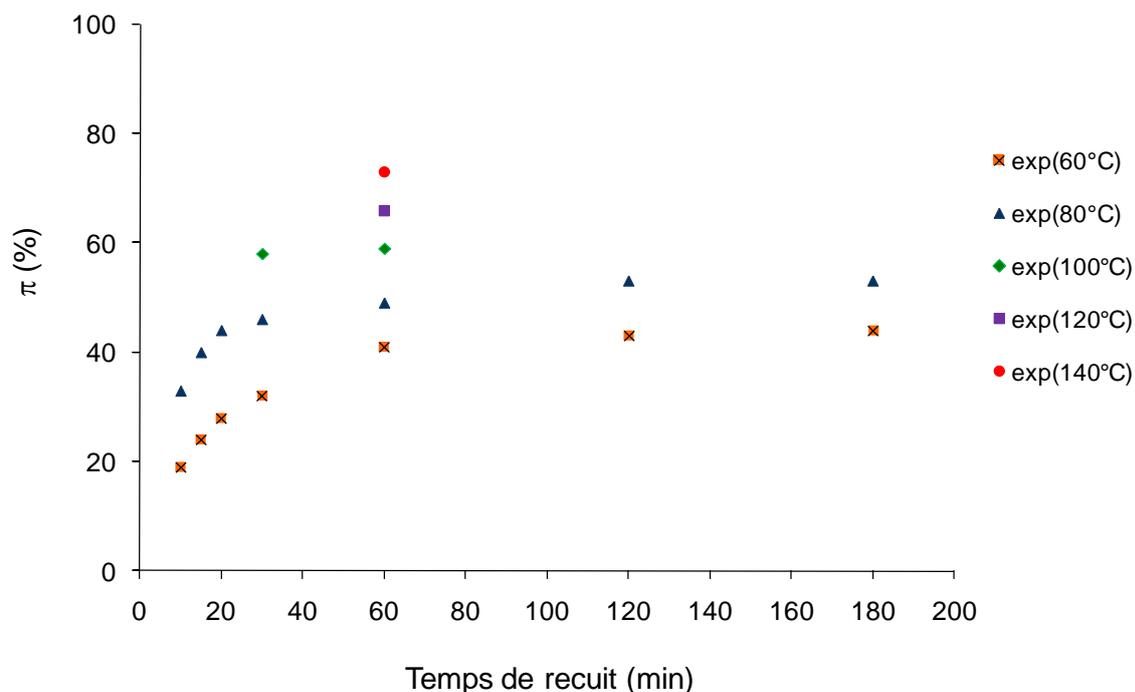


Figure 34. Evolution de la conversion en fonction du temps pour des échantillons de DER 330 contenant 2 pcr d'amorceur.

Le profil des courbes présente une pente initiale raide qui s'affaiblit seulement lorsque la conversion approche de son maximum en raison de l'épuisement des monomères et des restrictions à la mobilité.

⁶⁸ Mille, M.; Coqueret, X.; Defoort, B.; Mahias, R.; Langlois, S., Radiation curable composites for in-orbit rigidization of inflatable satellite appendages: material selection and kinetic modelling of curing. *Textile Composites and Inflatable Structures III*, E. Oñate and B. Kröplin (Eds), CIMNE, 2007, Barcelona, 171-174.

La description continue par le biais d'une équation phénoménologique⁶⁹ a été réalisée en utilisant le formalisme de l'Équation 8 avec des paramètres ajustables c_{1-3} :

$$\text{Conversion} = \pi = (c_1 \times t) + c_2 - \frac{1}{(c_3 \times t) + c_2^{-1}}$$

Équation 8.

Les paramètres les mieux ajustés sont donnés dans le tableau, pour deux courbes expérimentales correspondant à $T = 60^\circ\text{C}$ et 140°C , et peuvent être évalués en comparant graphiquement les courbes de la Figure 35 pour les points expérimentaux.

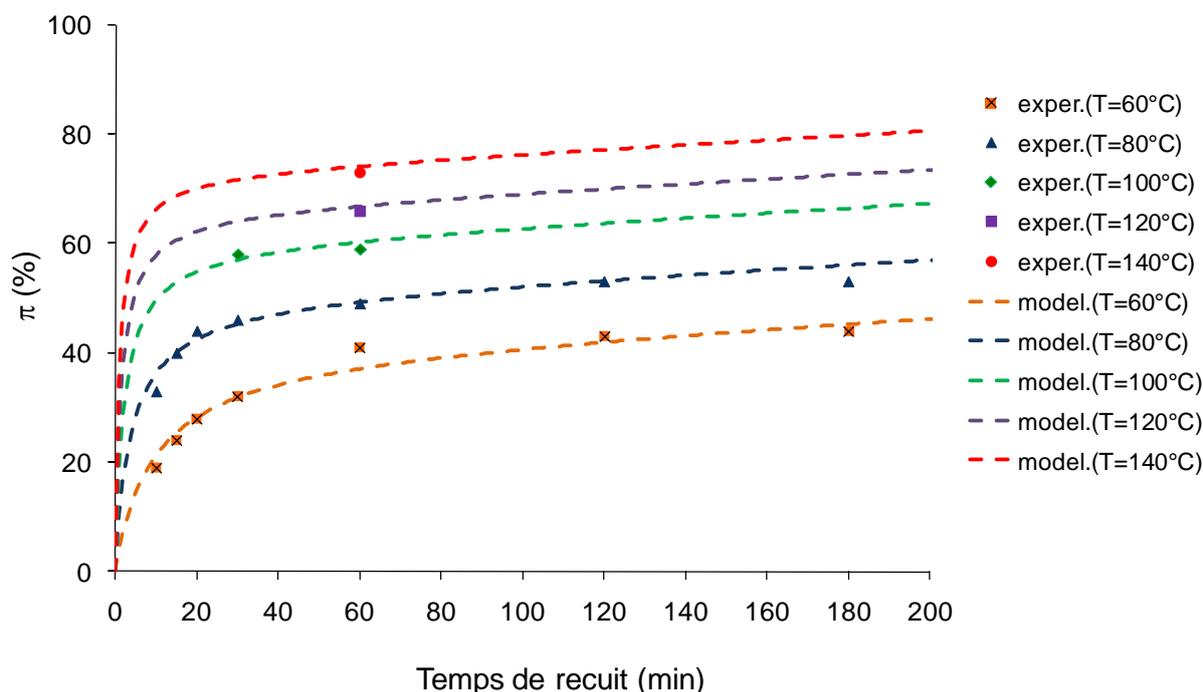


Figure 35. Evolution de la conversion en fonction du temps et profils modélisés (lignes pointillées).

Température ($^\circ\text{C}$)	c_1 (min^{-1})	c_2	c_3 (min^{-1})
60	0,0004	0,40	0,27
80	0,0004	0,50	0,50
100	0,0004	0,60	0,75
120	0,0004	0,66	1,00
140	0,0004	0,73	1,25

Tableau 15. Coefficients utilisés pour modéliser le profil de polymérisation selon l'Équation 8.

Les valeurs des coefficients utilisés pour modéliser le profil de la polymérisation sont rassemblées dans le Tableau 15.

⁶⁹ Defoort, B.; Defoort, D.; Coqueret, X., Electron-beam initiated polymerization of acrylate compositions, 2 Simulation of thermal effects in thin films. *Macromolecular Theory and Simulations* **2000**, 9, (9), 725-34.

$$\frac{d\pi}{dt} = c_1 + \frac{c_3}{[(c_3 \times t) + c_2^{-1}]^2} \quad \left(\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\pi}{dt} \right) = c_1$$

Équation 9.

Le coefficient c_1 (Équation 9) correspond à la pente finale c'est-à-dire à l'évolution du taux de conversion dans l'état vitreux c'est pourquoi il s'agit d'une faible valeur: $c_1 = 0,0004 \text{ min}^{-1}$, considérée identique dans les différents exemples traités.

Le paramètre c_2 représente la conversion avant la vitrification, ici il correspond à la conversion après 60 min de recuit.

Le paramètre c_3 influence la pente initiale, il augmente avec la température (de $0,25 \text{ min}^{-1}$ lorsque la température augmente de 20°C).

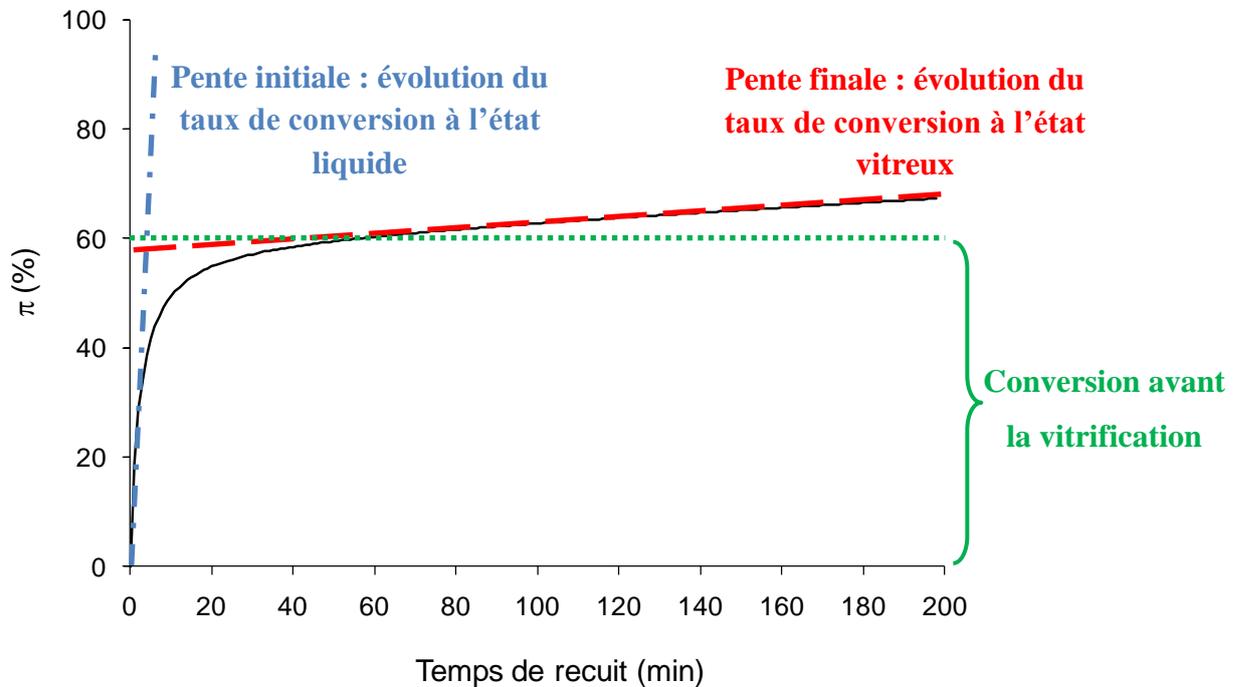


Figure 36. Interprétation de la modélisation.

La Figure 36 met en évidence les trois principales caractéristiques de ce type de profils : la pente initiale qui correspond à l'évolution du taux de conversion à l'état liquide (dépend de la température, de la concentration initiale en photo-amorceur et de l'intensité lumineuse I_0), le taux de conversion correspondant à la vitrification (dépend principalement de la température et, dans une moindre mesure de la concentration initiale en photo-amorceur), et la dernière pente qui correspond au taux de conversion à l'état vitreux (dépend peut-être de la concentration initiale en photo-amorceur).

4.6. Comparaison entre activations thermique et photochimique

Afin d'évaluer et de comparer les besoins en énergie pour réaliser une rigidification d'un système basé sur une résine époxy amorcée thermiquement ou par voie photochimique, nous avons synthétisé l'hexafluoroantimonate de *N*-benzyl-pyrazinium (Schéma 20) qui est décrit dans la littérature comme un amorceur thermolatent efficace.^{57,58,59}

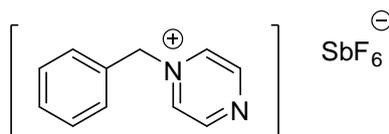


Schéma 20. Amorceur thermolatent : l'hexafluoroantimonate de *N*-benzyl-pyrazinium (BPH2).

Le suivi de l'évolution de la conversion de la résine DER 330 amorcée avec 3 pcr de BPH2 en fonction du temps de recuit est représenté Figure 37.

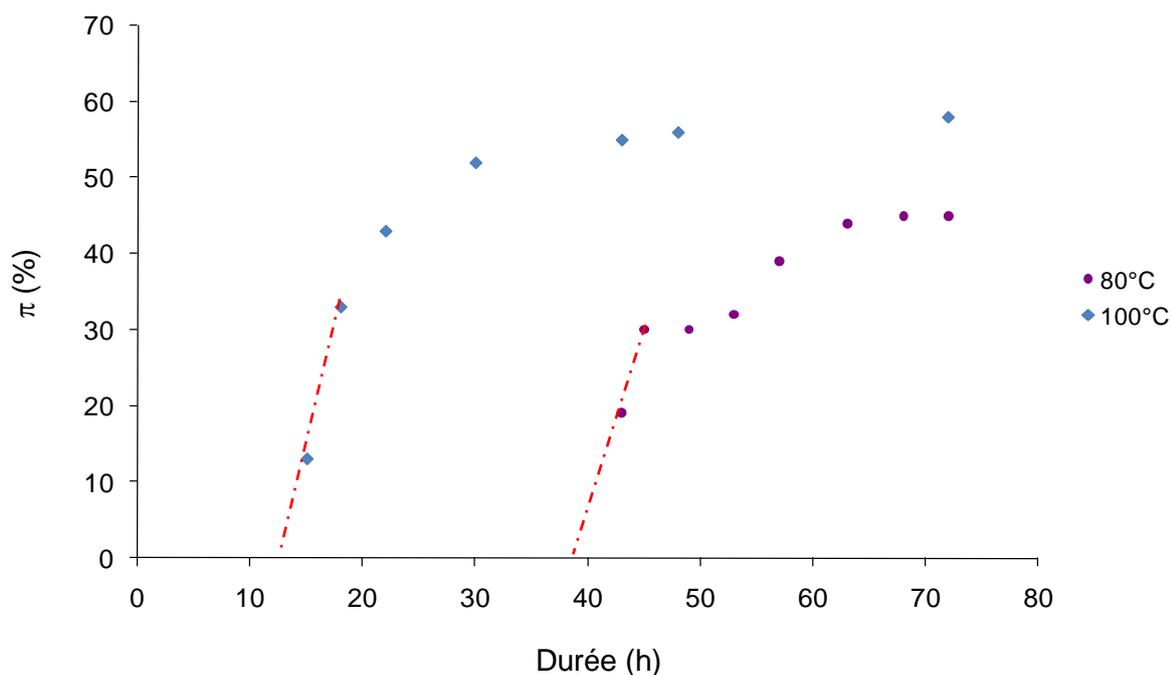


Figure 37. Evolution de la conversion en fonction de la durée de recuit à 80°C et 100°C pour des mélanges DER 330 + 3 pcr de BPH2 et détermination du temps de latence (lignes pointillées).

La première série d'échantillons a été traitée à 80°C. Le taux de conversion atteint 45% après environ 63 heures à 80°C. Ce système a un temps de latence compris entre 30 et 40 heures. La deuxième série est réalisée à 100°C. Le taux de conversion atteint environ 58% après 72 heures à 100°C. Ce système présente un temps de latence d'environ 12 heures.

Pour comparer l'activation thermique et l'activation photochimique, tous les résultats sont rassemblés dans un même graphique (Figure 38).

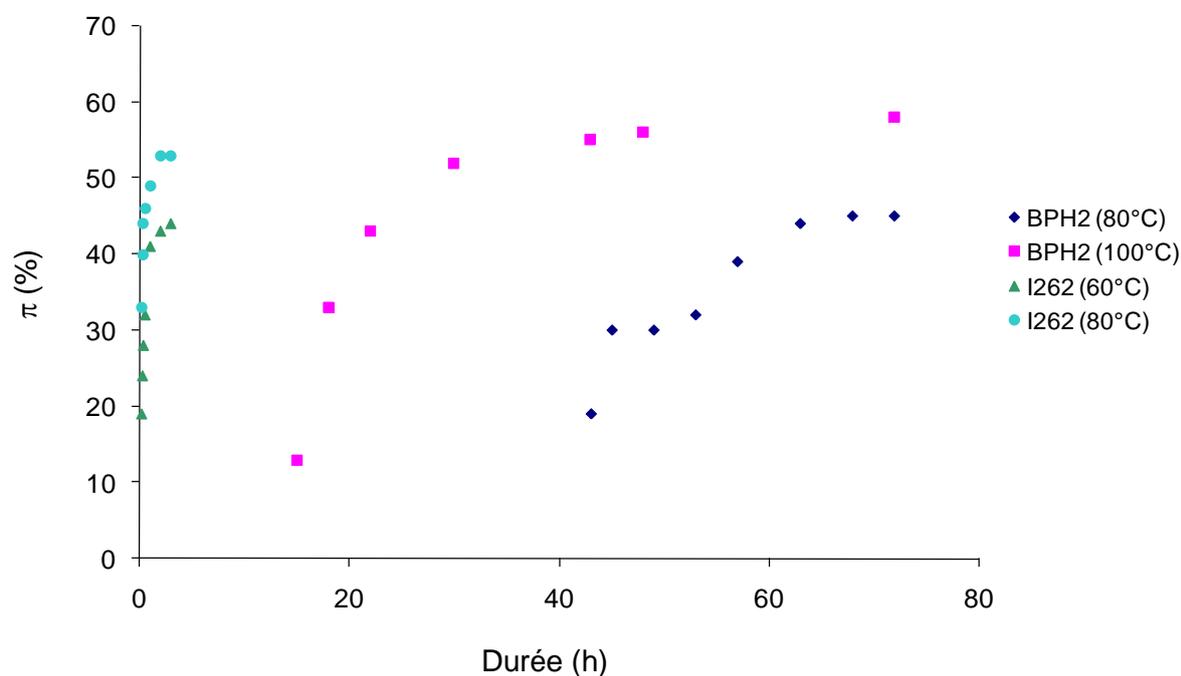


Figure 38. Evolution de la conversion en fonction de la durée du recuit pour des activations thermique et photochimique.

Le taux de conversion s'élève à 45% après 72h à 80°C avec l'amorceur thermolatent alors que presque le même taux de conversion (43%) est obtenu après seulement 3h à 60 ° C avec le photo-amorceur CyFeAr.

Les résultats obtenus prouvent la grande efficacité du processus photochimique basé sur l'activation sous lumière visible du photo-amorceur CyFeAr (50% de conversion après 1 à 2 heures à 80°C), comparativement à divers amorceurs thermiques latents récemment rapportés dans la littérature et testés dans nos essais (50% de conversion après 30 heures à 100°C, pas atteint après 70 heures à 80°C).

Remarque :

Initialement, il était proposé d'utiliser l'anion hexafluorophosphate plus nucléophile mais plus respectueux de l'environnement, le même que pour l'anion CyFeAr, mais sa réactivité n'est pas assez élevée comme illustré sur la Figure 39. Il est bien connu que la réactivité des sels d'onium pour la polymérisation dépend beaucoup de la nucléophilie du contre-anion Met F_6^- .

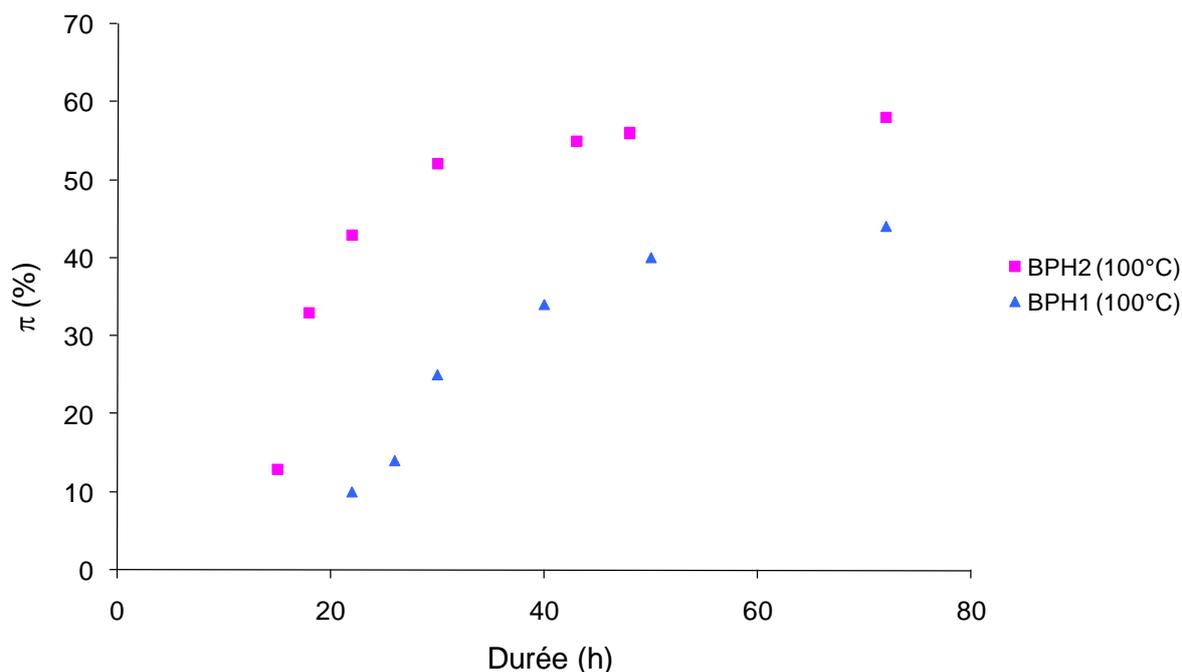


Figure 39. Evolution de la conversion en fonction du temps pour une activation thermique (BPH1 hexafluorophosphate de *N*-benzyl-pyrazinium et BPH2 hexafluoroantimonate de *N*-benzyl-pyrazinium).

La comparaison entre les deux voies avec un même contre-anion augmente encore davantage l'intérêt de la voie photochimique.

4.7. Bilan

L'utilisation de méthodes d'analyses appropriées permet de bien quantifier l'avancement de la photolyse de l'amorceur et ainsi de modéliser, à l'aide d'une équation phénoménologique, la post-polymérisation, à partir d'un état chimique bien défini.

Les propriétés mécaniques des matériaux peuvent être contrôlées par les conditions de traitements photochimique et thermique.

Les résultats obtenus lors de la comparaison entre activation par voie photochimique et par voie thermique pour la réticulation de résines époxy, ont mis en évidence la grande efficacité du processus photochimique basé sur l'activation sous lumière visible du photo-amorceur CyFeAr (50% de conversion après 1 à 2 heures à 80°C).

5. CONCLUSION DU CHAPITRE 1

Cette étude a permis de valider l'intérêt de la méthode choisie pour la rigidification des matériaux composites.

L'étude de la photopolymérisation de monomères monofonctionnels a permis de mettre en évidence le caractère pseudo vivant de la réaction de photopolymérisation cationique. L'effet inhibiteur d'un certain nombre de nucléophiles sur la réaction de polymérisation par ouverture de cycle a également été montré.

L'amorceur latent CyFeAr s'est révélé très efficace pour induire la polymérisation réticulante de la résine époxy DER 330.

La cinétique de photolyse de l'amorceur peut être suivie avec des méthodes précises et fiables, elle peut être décrite avec des lois simples. La polymérisation peut également être suivie avec précision (taux de conversion, propriétés thermomécaniques...). Le caractère dormant des centres actifs produits par photolyse a été mis en évidence.

La comparaison entre activation par voie photochimique et par voie thermique pour la réticulation de résines époxy, a mis en évidence la grande efficacité du processus photochimique basé sur l'activation sous lumière visible du photo-amorceur CyFeAr

L'adaptation de cette technologie à des résines présentant un faible taux de dégazage fait l'objet du chapitre suivant. Les matériaux activés par cette chimie présentent des résultats très prometteurs. Les propriétés des réseaux pourraient être étudiées par RMN du solide afin d'améliorer le procédé et les performances des matériaux.

CHAPITRE 2 : MATERIAUX SU-8 / PBE

1. OBJECTIFS

Après avoir validé les concepts de base et réalisé une évaluation quantitative des traitements réalisés sur une résine époxy modèle, l'objectif est de mettre au point un système qui réponde aux exigences du cahier des charges des matériaux à usage spatial notamment en terme de dégazage. Il s'agit ici d'intégrer cette contrainte dans la recherche de nouvelles formulations en mettant au point un système à faible teneur en composés volatils mais dont la viscosité restera compatible avec la méthode d'imprégnation des fibres de verre et l'aptitude au déploiement de la structure.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de deux programmes en partenariat avec l'ESA :

- ✓ le premier, appelé POCS⁷⁰ pour *Polymerization of Composite Structures in free Space conditions*, est dédié au développement et à la caractérisation du matériau, mais aussi à la modélisation du procédé de rigidification ;
- ✓ l'objectif du second projet appelé ULS⁷¹, pour *Ultra-Light Structures*, est de démontrer la faisabilité de la fabrication, du pliage, du déploiement et de la rigidification d'une structure de grande taille composée d'éléments gonflables et rigidifiables.

Pour cela, la démarche naturelle d'un projet industriel consiste à rechercher des résines époxy commerciales qui offrent une capacité d'approvisionnement en grande quantité immédiate.

La famille des résines époxy est très étendue et beaucoup de monomères commerciaux sont disponibles. Parmi ceux-ci, les systèmes les plus prometteurs ont été sélectionnés, en se basant non seulement sur les propriétés thermomécaniques mais aussi sur les masses molaires (pour avoir des faibles taux de dégazage). Seules deux résines possédant des taux de dégazage compatibles avec un usage spatial étaient disponibles sur le marché :

- ✓ une résine polybutadiène époxydée : la PolyBD 605E (Sartomer), notée PBE,
- ✓ une résine époxy novolac solide : la SU-8 (Resolution performance products).

Dans un premiers temps l'aspect théorique de la thermodynamique des mélanges de polymères sera présenté. Les caractéristiques des deux résines sélectionnées seront ensuite présentées et la mise en œuvre des mélanges sera détaillée. Puis, afin de tester la compatibilité des résines avec la méthode d'imprégnation employée, des pré-imprégnés sont réalisés. Des

⁷⁰ TRP ESA Polymerisation of composite structures in free-space conditions ESTEC / Contract N° 19226/05/NL/SFe.

⁷¹ TRP ESA Ultra-Light Structures ESTEC / Contract N° 18738/05/NL/PM.

barreaux sont par ailleurs préparés par polymérisation en lumière visible afin d'étudier les propriétés thermomécaniques des matériaux obtenus. Enfin une partie sera consacrée à la modélisation du système : modélisation de la photolyse du photo-amorceur dissous dans la résine et modélisation de la post-polymérisation.

Les matériaux à usage spatial doivent, en plus de la contrainte du dégazage, avoir une bonne stabilité au stockage sur de longues périodes puisque la résine crue ou les matériaux composites pré-imprégnés peuvent être stockés des mois voire des années avant utilisation. Des essais préliminaires de stabilité au stockage des résines crues et de pré-imprégnés ont donc été réalisés au laboratoire et sont présentés en annexe.

2. THERMODYNAMIQUE DES MELANGES DE POLYMERES

L'introduction d'un second polymère dans une formulation de base constitue une approche simple pour améliorer les performances du système en jouant sur la symbiose des propriétés des différents composants.

L'existence d'un mélange homogène et stable de deux ou plusieurs polymères nécessite que la dispersion d'un polymère dans l'autre soit thermodynamiquement favorable. Il convient donc d'examiner cet aspect thermodynamique du mélange de polymères.^{72,73,74,75}

2.1. Critère de miscibilité

Le mélange de deux composés chimiques, qu'il s'agisse de molécules simples ou de composés macromoléculaires, se traduit par une variation des fonctions thermodynamiques d'état que sont l'entropie (S), de l'enthalpie (H) et même du volume de la solution. Ces variations entraînent un changement de l'énergie libre qui s'écrit, pour un mélange isotherme, $\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T\Delta S_{\text{mél}}$ où T est la température. D'un point de vue thermodynamique, la

⁷² Kausch, H-H.; Heymans, N.; Plummer, C. J.; Decroly, P., Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne **2001**, Traité des matériaux (14), ISBN 2-88074-415-6, 141-64.

⁷³ Leibler, L., Thermodynamique des mélanges de polymères. Groupe français d'études et d'applications des polymères, Strasbourg **1985**, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires (6), 1-28.

⁷⁴ Meynié, L., Évolution et Contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable polymérisé sous cisaillement. [En ligne, Disponible sur : <http://docinsa.insa-lyon.fr/these/pont.php?id=meynie>] Thèse : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2003**, 51-8.

⁷⁵ Fontanille, F.; Gnanou, Y., Chimie et physico-chimie des polymères. Dunod, Paris **2002**, ISBN-13 978-2100494934, 46-82.

miscibilité des deux composés est obtenue pour $\Delta G_{\text{mél}} < 0$ (condition nécessaire mais non suffisante).

Or l'entropie de mélange $\Delta S_{\text{mél}}$, mesure du désordre, est faible pour des macromolécules en raison du nombre peu élevé d'arrangements que celles-ci peuvent prendre (proportionnel à $1/DP$, DP étant le degré de polymérisation). La condition de miscibilité entre deux polymères devient approximativement $\Delta G_{\text{mél}} \sim \Delta H_{\text{mél}} < 0$. Cette condition n'est remplie que si l'affinité entre les molécules des deux espèces est plus importante que celle existant entre molécules de la même espèce, ce qui est rarement le cas. La théorie de Flory-Huggins appliquée aux polymères en solution, est la plus couramment utilisée pour exprimer $\Delta G_{\text{mél}}$ et donc pour expliquer et prédire le(s) domaine(s) de miscibilité des mélanges de polymères.

2.2. Théorie de Flory-Huggins

Le modèle de Flory-Huggins permet de calculer les contributions enthalpique et entropique à l'énergie libre de mélange, à partir de moyens statistiques.

Cette théorie rend compte du comportement complexe des solutions de polymères notamment en intégrant le fait que l'entropie de mélange est fortement influencée par la connectivité du polymère, c'est-à-dire par l'existence d'un lien covalent entre les unités répétitives.

L'équation de Flory-Huggins donne, pour un mélange bi-composant, l'énergie libre de mélange en fonction de R , la constante des gaz parfaits, T la température, N_1 et N_2 les nombres de moles des constituants 1 et 2, Φ_1 et Φ_2 les fractions volumiques respectives des deux constituants et χ_{12} appelé le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (Équation 10).

$$\Delta G_{\text{mél}} = RT (N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2 + \chi_{12} N_1 \Phi_2)$$

Équation 10.

Cette théorie repose sur les hypothèses suivantes :

- l'isomolécularité des espèces,
- la non variation du volume lors du mélange,
- l'évolution de χ en $1/T$,
- l'absence d'interactions spécifiques.

L'hypothèse de simple dépendance du paramètre d'interaction χ avec l'inverse de la température constitue la plus grande faiblesse de cette théorie. En effet dans le cas des forces répulsives intermoléculaires de type London-Van der Waals, le modèle de Flory-Huggins prévoit que les mélanges sont endothermiques, c'est-à-dire caractérisés par une enthalpie de mélange positive et que la chaleur de mélange ne dépend pas de la température. Cependant, l'expérience montre que pour certains couples polymère/polymère, à cause de la présence des interactions spécifiques de plus forte énergie telles les liaisons hydrogène, la chaleur de mélange est négative et dépend de la température et de la composition. Pour rendre compte de ce phénomène, il faut alors généraliser le modèle de Flory-Huggins et considérer que le paramètre d'interaction χ est une fonction de la température et de la composition.

2.3. Diagramme de phases

Pour qu'un mélange soit totalement miscible, il est nécessaire qu'aucun phénomène de démixtion ne puisse abaisser l'enthalpie libre du système. Un tel phénomène n'est possible que si le potentiel chimique ($\mu = \partial G / \partial \phi$) de chacun des composés est identique dans chacune des deux phases ainsi créées. De ce fait la démixtion est impossible si l'enthalpie libre est une fonction à concavité toujours positive de la fraction molaire.

A partir de l'équation de Flory-Huggins, il est possible d'établir le diagramme de phases température/composition d'un mélange de polymères isomoléculaires (Figure 40).

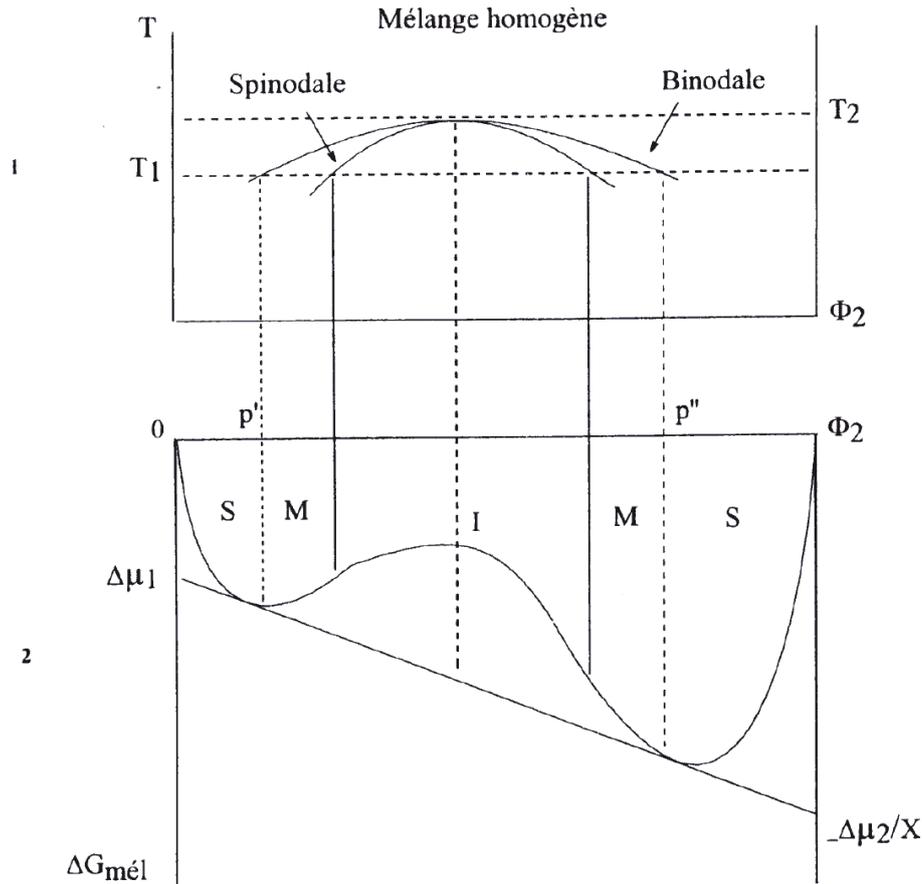


Figure 40. 1. Diagramme de phases d'une solution macromoléculaire dont la séparation de phases intervient par abaissement de la température (UCST).

2. Variation de l'énergie libre moyenne de mélange en fonction de la fraction volumique de soluté :
- formation d'une solution homogène à T_2 ;
 - séparation en deux phases pour des compositions comprises entre p' et p'' à T_1 . S, M, I indiquent les zones de stabilité, de métastabilité et d'instabilité. (D'après la référence 74.)

Le diagramme de phases est défini par deux courbes :

- la binodale, également appelée courbe de coexistence, délimite le domaine de températures de métastabilité et indique la composition des phases qui coexistent à l'équilibre thermodynamique ;
- la spinodale quant à elle délimite le domaine d'instabilité et de métastabilité.

A une température donnée trois régions peuvent être distinguées :

- entre $\Phi_2 = 0$ ou 1 et les points binodaux (minima de la courbe représentant les variations de $\Delta G_{mél} = f(\Phi_2)$), le système forme des solutions homogènes et une seule phase stable ;
- entre les points binodaux, deux phases coexistent dont la composition est donnée par les points de contact de la tangente à la courbe ; les zones comprises entre les points binodaux et spinodaux forment des solutions dites métastables ; la séparation de

phases est, dans ce cas, contrôlée cinétiquement par la nucléation et la croissance de germes conduisant à la dispersion d'une phase dans l'autre ;

- la zone comprise entre les points spinodaux donnent lieu à des solutions instables qui démixent spontanément.

La Figure 41 illustre la signification des termes température critique supérieure de solution (upper critical solution temperature ou UCST) et température critique inférieure de solution (lower critical solution temperature ou LCST), largement utilisés pour caractériser le comportement des mélanges.

Un mélange ayant une UCST est miscible à $T > UCST$ pour toute ϕ et un mélange ayant une LCST est miscible à $T < LCST$ pour toute ϕ . Dans certains cas, il existe un trou de miscibilité, soit une miscibilité qui est limitée à certaines gammes de ϕ , quelle que soit la température. Dans les polymères miscibles qui présentent de fortes interactions spécifiques, une LCST est le plus souvent observée, bien que des exceptions soient connues.

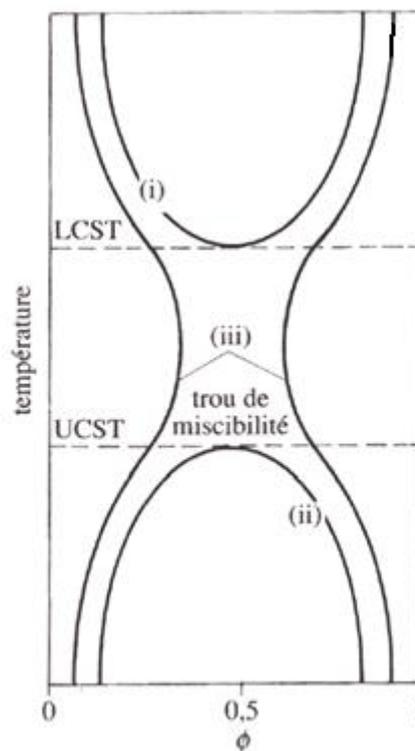


Figure 41. Représentation schématique de différentes formes de la binodale pour un mélange binaire, (i) LCST, (ii) UCST, (iii) trou de miscibilité. (D'après la référence 71.)

2.4. Microstructure des mélanges de polymères

La cinétique de la séparation de phases des polymères joue un rôle important pour la morphologie d'un mélange et il est clair que cette cinétique va dépendre de la mobilité du polymère à une température donnée (même un mélange homogène très instable ne démixerait pas à $T \ll T_g$ par exemple). Ceci est d'autant plus important que la microstructure d'un mélange est souvent cruciale pour les propriétés physiques que l'on souhaite obtenir.

A l'intérieur de la spinodale (état instable), la séparation de phases est spontanée, dans la mesure où il n'existe pas de barrière d'activation à l'évolution de la composition locale vers la composition stable. Ainsi, des fluctuations de composition croissent de manière continue jusqu'à une séparation de phase complète. Cependant, on constate que les fluctuations qui croissent le plus rapidement possèdent une certaine longueur d'onde caractéristique, qui dépend de la mobilité des composants et d'un terme lié au gradient local de composition (et qui s'oppose à des gradients de composition trop abrupts, tout comme la tension de surface d'un liquide s'oppose à une courbure de sa surface).

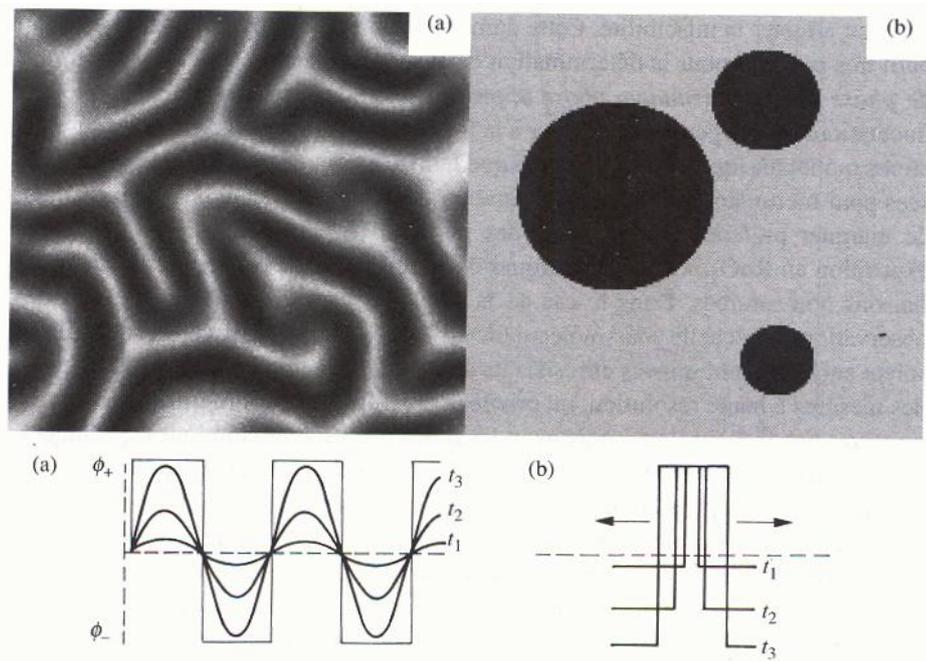


Figure 42. Observations microscopiques et représentations schématiques des processus de séparation de phases :
(a) Décomposition spinodale,
(b) Séparation de phase par nucléation et croissance. (D'après la référence 71.)

Les premières étapes d'une décomposition spinodale sont caractérisées par une structure co-continue comme le montre la Figure 42 (a).

Le processus de nucléation-croissance intervient dans la zone de métastabilité comprise entre les courbes binodales et spinodales. Dès le franchissement de la courbe binodale par augmentation ou diminution de la température, des germes dont la composition est proche de celles des deux phases coexistantes, se forment et croissent. La croissance des phases se fait par diffusion de l'un des deux constituants et implique la formation de domaines isolés (Figure 42 (b)).

Dans les deux cas la morphologie peut continuer à évoluer, comme le montre la Figure 43, même au terme d'une séparation de phase complète, car l'énergie interfaciale entre les différentes phases fournit toujours une force motrice pour la réduction de la surface totale de l'interface.

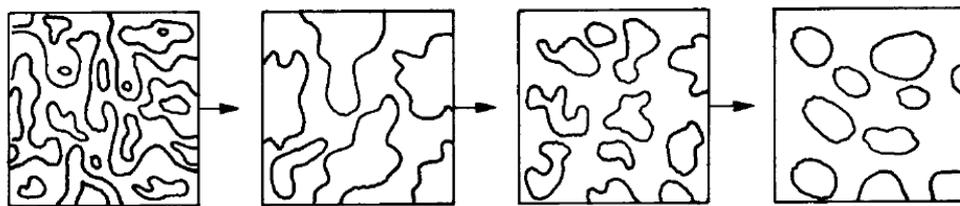


Figure 43. Evolution de la morphologie suite à une décomposition spinodale vers une structure de domaines équiaxes. (D'après la référence 71.)

Dans un mélange d'eau et d'huile à température ambiante, ce processus atteint rapidement sa conclusion, l'huile formant une couche homogène à la surface de l'eau. Dans les mélanges de polymères, les mécanismes de coalescence et de grossissement des domaines sont en général relativement lents. Ils peuvent néanmoins contribuer à une dégradation de toute propriété qui nécessite une fine dispersion de domaines, lors d'un séjour prolongé à des températures élevées par rapport à T_g (et supérieures à T_f si elle existe).

3. PRESENTATION DES RESINES

Les structures chimiques ainsi que les propriétés des deux résines époxy sélectionnées sont présentées sur le Schéma 21 et le Tableau 16.

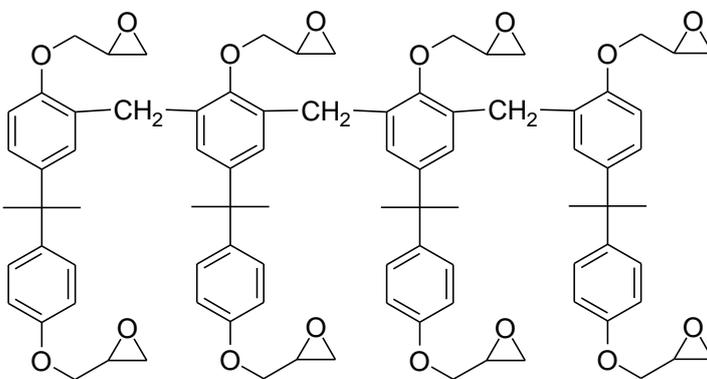
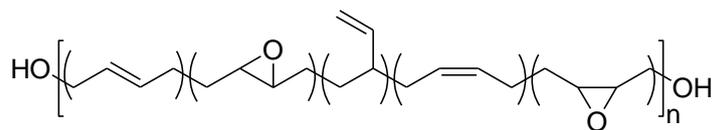


Schéma 21. Structures chimiques des deux résines époxy sélectionnées.

Résine	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Teneur en fonctions réactives (mmol.g ⁻¹)	T _g (°C)	Viscosité (Brookfield)
Poly BD 605E (PBE)	1300	3,13 - 3,57	- 47	22 000 mPa.s @ 30°C
SU-8	-	4,35 - 5,13	35	10-60 Pa.s @ 130°C

Tableau 16. Propriétés des matériaux sélectionnés.

Les teneurs en époxy, les masses molaires ainsi que les viscosités sont données par les fiches produits des fournisseurs. La température de transition vitreuse est déterminée par DSC (Rampe 10°C/min de -80°C à 250°C).

La résine PBE convient bien pour ce qui concerne la viscosité mais pose des problèmes en termes de caractéristiques mécaniques après polymérisation. La résine SU-8 quant à elle pose des problèmes au niveau de la viscosité mais convient très bien en ce qui concerne les propriétés mécaniques après polymérisation.

3.1. La résine SU-8

La résine SU-8 est une résine époxy novolac solide qui possède en moyenne huit groupes fonctionnels époxy. Elle est très utilisée dans le domaine de la micro-fabrication de microcomposants pour les microsystèmes électromécaniques^{76,77,78} (MEMS microelectromechanical systems) : micro-actionneurs, moules pour la galvanoplastie, composants microfluidiques, structures de fort facteur de forme pour des dépôts en couches épaisses...^{79,80,81,82}

C'est IBM⁸³ qui, en 1983, formula pour la première fois un système photosensible à base de résine SU-8 et sa première application en photolithographie sur film épais a été reportée en 1995.⁸⁴

La photolithographie est le premier processus jouant un rôle central dans la micro-fabrication : il consiste à insoler une résine photosensible à travers un masque préalablement déposé sur un substrat de façon à « dessiner » une structure ou un élément de structure. Comme on peut le voir à partir de sa formule la résine SU-8 possède une masse molaire relativement faible et donc lorsque le polymère n'est pas réticulé, il peut facilement être dissous par un certain nombre de solvants (par exemple, le propylène-glycol méthyl éther (PGME), gamma-butyrolactone (GBL), et la méthyl iso-butyl cétone). Chaque molécule de SU-8 possède environ huit groupes époxy ce qui permet d'obtenir après traitement un réseau tridimensionnel très dense. La résine photosensible SU-8 est une résine « négative » : l'étape de développement de la résine insolée avec un solvant conduit à l'élimination de la résine non insolée, laissant ainsi la résine polymérisée sur le substrat qui dessine la structure en positif.

⁷⁶ Zhang, J.; Tan, K. L.; Gong, H. Q., Characterization of the polymerization of SU-8 photoresist and its applications in micro-electro-mechanical systems (MEMS). *Polymer Testing* **2001**, 20, (6), 693-701.

⁷⁷ Orhan, J. B.; Knaack, R.; Parashar, V. K.; Gijs, M. A. M., In situ fabrication of a poly-acrylamide membrane in a microfluidic channel. *Microelectronic Engineering* **2008**, 85, (5-6), 1083-5.

⁷⁸ Yu, H.; Balogun, O.; Li, B.; Murray, T. W., *et al.*, Fabrication of three-dimensional microstructures based on singled-layered SU-8 for lab-on-chip applications. *Sensors and Actuators, A: Physical* **2006**, A127, (2), 228-34.

⁷⁹ Jiguet, S.; Bertsch, A.; Judelewicz, M.; Hofmann, H., *et al.*, SU-8 nanocomposite photoresist with low stress properties for microfabrication applications. *Microelectronic Engineering* **2006**, 83, (10), 1966-70.

⁸⁰ Cho, J.-D.; Ju, H.-T.; Park, Y.-S.; Hong, J.-W., Kinetics of cationic photopolymerizations of UV-curable epoxy-based SU8-negative photoresists with and without silica nanoparticles. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, (9), 1155-63.

⁸¹ Anhoj, T. A.; Jorgensen, A. M.; Zauner, D. A.; Huebner, J., The effect of soft bake temperature on the polymerization of SU-8 photoresist. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2006**, 16, (9), 1819-24.

⁸² Carlier, J.; Chuda, K.; Arscott, S., *et al.*, High pressure-resistant SU-8 microchannels for monolithic porous structure integration. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2006**, 16, (10), 2211-19.

⁸³ Ito, H.; Willson, C. G., Chemical amplification in the design of dry developing resist materials. *Polymer Engineering and Science* **1983**, 23, (18), 1012-18.

⁸⁴ LaBianca, N.; Gelorme, J. D., High aspect ratio resist for thick film applications. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **1995**, 2438, (Advances in Resist Technology and Processing XII), 846-52.

Microchem Corporation commercialise des formulations liquides photosensibles à base de résine époxy négative : celles-ci contiennent la résine époxy SU-8, un solvant organique (par exemple la cyclopentanone) et un photo-amorceur cationique (sel de triarylsulfonium). Lorsqu'il est exposé à une source de rayonnements UV, le sel d'onium se décompose et génère un acide protonique, qui amorce la réaction de polymérisation cationique par ouverture de cycle des groupements époxy, conduisant ainsi à la réticulation du système consolidée par un traitement thermique approprié.

Grâce à ses propriétés : grande sensibilité, haute résolution, faible absorption optique, grande stabilité thermique et une bonne résistance chimique, la résine SU-8 est largement utilisée pour des applications diverses comme des structures ou des supports de microstructures et en tant que matériau de base pour des MEMS et des microcomposants fluidiques.

Par ailleurs en tant que résine époxy aromatique la SU-8 peut être réticulée par des procédés thermiques classiques (diamines, diacides,...) dans le domaine des revêtements et des matériaux composites.

3.2. La résine PBE

La PBE est une résine polybutadiène fluide contenant des fonctions époxy avec des terminaisons hydroxy, elle résulte de l'oxydation par un peracide de polybutadiène hydroxytélchélique. La fonctionnalité moyenne en groupement hydroxy est d'environ 2. Cette résine est très utilisée en tant qu'additif avec d'autres résines époxy^{85,86} puisqu'elle permet de modifier les propriétés d'adhérence, de ténacité, d'élasticité, de résistance au solvant... J. M. Abadie a utilisé un polybutadiène époxydé pour mettre au point une formulation photosensible suffisamment souple pour servir d'encapsulation d'un film de Poly-acétylène en vue de le protéger de la présence de l'oxygène.⁸⁷ La résine PBE est également utilisée en tant qu'additif pour la réalisation de membranes pour l'ultra-filtration via la technique de phase inversée.⁸⁸

⁸⁵ Cazaux, F.; Coqueret, X.; Lignot, B.; Loucheux, C., *et al.*, Epoxidized polybutadiene: a novel prepolymer for cationically UV-curable coatings. *Journal of Coatings Technology* **1994**, 66, (838), 27-34.

⁸⁶ Bakar, M.; Kobusinska, J.; Szczerba, J., Mechanical properties of epoxy resin modified with polycarbonate and reactive polybutadiene. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 106, (5), 2892-97.

⁸⁷ Abadie, M. J. M.; Seghier, Z., Cationic photopolymerization of epoxidized polybutadiene. *European Coatings Journal* **1994**, (5), 264, 266, 268, 271-2.

⁸⁸ Rana, D.; Matsuura, T.; Narbaitz, R. M.; Khulbe, K. C., Influence of hydroxyl-terminated polybutadiene additives on the poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, (4), 2292-303.

L'ajout de PBE à la résine SU-8 permet de diminuer la viscosité du mélange, de plus l'ajout d'un diluant réactif contenant des fonctions époxy réactives permet d'augmenter la réactivité de la formulation.

3.3. Dégazage

Le premier critère de sélection pour le choix des résines commerciales concerne le taux de dégazage. Les résines doivent avoir une teneur en composés volatils extrêmement faible afin d'être compatible avec un usage spatial.

Les premiers essais de dégazage ont été réalisés à Astrium-ST avec une thermobalance SETARAM TAG 24. Cet appareil permet de mesurer la perte de masse d'un matériau en temps réel dans les conditions de température et de pression désirées et ce, durant un temps t fixé. Les conditions du cycle expérimental sont les suivantes : 6h à 21°C (température ambiante), puis une rampe en température de 0,2°C/min de 21°C à 150°C, le tout sous une pression de 2 Pa. Ce cycle expérimental est utilisé pour suivre les phénomènes de dégazage sur les résines crues. Les variations de masse des deux résines en fonction du temps et de la température sont présentées sur la Figure 44.

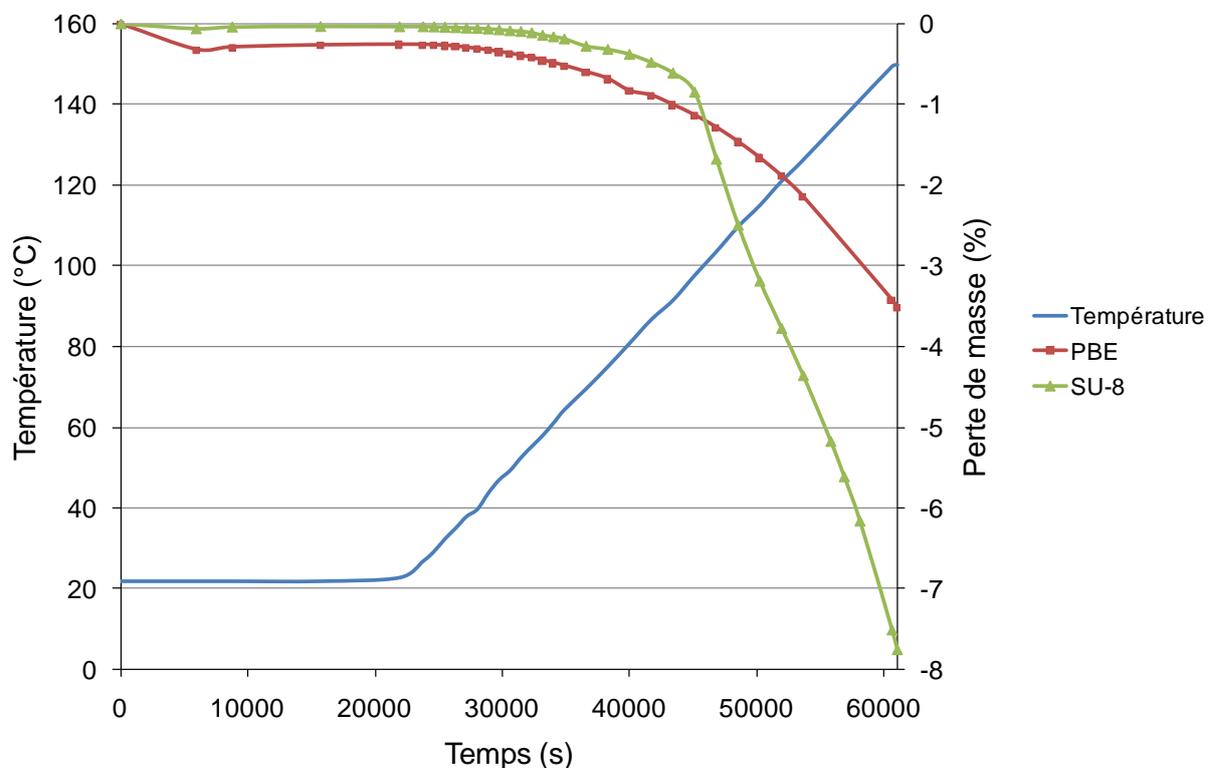


Figure 44. Perte de masse en fonction du temps et de la température pour les résines EPON SU-8 et PBE.

Les pertes de masse de ces deux résines sont limitées ($T = 150^{\circ}\text{C}$ sous 2 Pa) :

- PBE, perte de masse de 3,5%,
- SU-8, perte de masse de 7,74%.

Pour une température inférieure à 80°C , les pertes de masses sont inférieures à 1% (sous 2 Pa) :

- PBE, perte de masse de 0,77% à 80°C ,
- SU-8, perte de masse de 0,38% à 80°C .

Les essais de dégazage effectués sur ces deux résines sont donc très prometteurs.

La résine PBE utilisée seule ne permettrait pas au matériau composite d'obtenir les propriétés mécaniques suffisantes (élastomère, T_g trop faible). La résine SU-8 permettrait quant à elle d'avoir des matériaux composites à hautes propriétés mécaniques mais n'est pas compatible avec les méthodes d'imprégnation des fibres de verre et de déploiement de la structure.

En raison de la nature solide à température ambiante de la SU-8, et de l'état liquide de la PBE, un mélange judicieux de ces deux résines devrait permettre l'obtention d'un matériau ayant les propriétés satisfaisantes pour la fabrication de pré-imprégnés et pour le déploiement de la membrane, ainsi qu'une bonne aptitude pour le traitement photo-amorcé de l'étape de rigidification. A température ambiante, l'apparence des deux résines est montrée sur la Figure 45.



Figure 45. Résines SU-8 (à gauche) et PBE (à droite) à température ambiante.

Des mélanges de ces deux résines en proportions différentes ont donc été réalisés.

4. MISE EN ŒUVRE DES MELANGES SU-8 / PBE

Des formulations basées sur les deux résines époxy sélectionnées pour leur faible taux de dégazage (la résine solide SU-8 et la résine liquide PBE) sont réalisées avec des

proportions variées, en ajoutant la SU-8 réduite en poudre à la PBE préalablement chauffée à environ 90°C.

Les premiers essais réalisés ont été des mélanges avec des proportions massiques en SU-8 / PBE de 33/66 et 25/75.

Pour le mélange 33/66, en montant la température jusqu'à 130°C et en le passant au réacteur micro-ondes Normatron 112 (puissance délivrée d'environ 300W pendant 2 à 3 min), le mélange semble être homogène mais dès que la température diminue on observe la décantation du mélange. En le refroidissant brutalement dans un bain de glace il n'est pas parfaitement uniforme il reste quelques agglomérats.

En procédant de la même manière pour le mélange 25/75, la séparation de phases dans le milieu fluide forme des macro-agrégats.

Au vu des difficultés rencontrées pour la préparation des différents mélanges, nous avons choisi de réaliser des mélanges avec une plus forte teneur en SU-8 : trois compositions ont été préparées avec des proportions massiques en SU-8 / PBE de 50/50, 60/40 et 70/30.

Plus la proportion de résine SU-8 est importante, plus le système est visqueux quand il refroidit. Les mélanges ont une morphologie hétérogène mais microdispersée, et donc d'aspect opaque mais uniforme (Figure 46). Ils sont stables sur une longue durée (mois / année).



Figure 46. Mélange SU-8/PBE en proportions massiques 50/50.

Des formulations SU-8 / PBE / CyFeAr avec des proportions massiques en SU-8 / PBE de 50/50, 60/40 et 70/30 et une teneur en amorceur de 2 ou 3 pcr vont être préparées afin de réaliser des analyses thermomécaniques sur des matériaux photopolymérisés, mais aussi des essais d'imprégnation et de pliage du matériau cru.

Pour obtenir les mêmes matériaux que ceux obtenus chez Astrium-ST, il est nécessaire de suivre le même protocole de réalisation de la résine SU-8 / PBE / CyFeAr (dans la limite des moyens disponibles au laboratoire).

La préparation de la résine se décompose en trois étapes :

- ✓ préparation du mélange PBE / CyFeAr : 40% de la masse de PBE nécessaire à la préparation de la résine sont consacrés à ce mélange,
- ✓ préparation du mélange SU-8 / PBE : la totalité de la SU-8 est intégrée à 60% de la masse de PBE,
- ✓ préparation de la résine : assemblage des deux mélanges pour formuler la résine SU-8 / PBE / CyFeAr.

Le mélange PBE / CyFeAr comportant un photo-amorceur sensible au rayonnement visible doit s'effectuer dans la quasi obscurité. Le photo-amorceur est préalablement broyé avec un pilon dans un mortier en porcelaine, puis la résine PBE est ajoutée en malaxant vigoureusement. Le mélange est ensuite laissé dans l'étuve à 50°C en remuant régulièrement jusqu'à disparition des grains de photo-amorceur.

Le mélange SU-8 / PBE peut s'effectuer sous lumière blanche. La SU-8 réduite en poudre est ajoutée petit à petit à la PBE préalablement chauffée à environ 90°C.

Le mélange SU-8 / PBE / CyFeAr comportant un photo-amorceur doit s'effectuer dans la quasi obscurité. Quand le mélange PBE / CyFeAr est à 100°C, il est versé dans le mélange SU-8 / PBE. La formulation est homogénéisée en agitant pendant quelques minutes.

5. REALISATION DE PRE-IMPREGNES

Avec les formulations ainsi mises en œuvre, des pré-imprégnés sont ensuite réalisés pour subir des essais de dégazage et réaliser des polymérisations sous pression atmosphérique et sous vide.

5.1. Méthode d'imprégnation

Pour imprégner le tissu avec les mélanges SU-8 / PBE avec et sans photo-amorceur, une plaque chauffante régulée (Präzitherm PZ 28-2, Puissance 1100W, Gamme de température + 20°C à + 300°C, précision $\pm 0,5^\circ\text{C}$) est utilisée. Le carré de tissu de verre (E Porcher Industrie 130g.m⁻², référence 3366-1270-977C1) avec la formulation est disposé sur la plaque entre deux carrés de toile anti-adhérente revêtue de polymère perfluoré. La plaque chauffante est à la température de 130°C et une règle métallique est utilisée pour bien répartir

le mélange sur le tissu de verre. La photo d'un tissu imprégné est présentée sur la Figure 47. Le taux d'imprégnation est mesuré en pesant le composite.



Figure 47. Tissu de verre imprégné d'un mélange SU-8 / PBE (50/50) avec 3 pcr de photo-amorceur CyFeAr.

5.2. Essais de dégazage

Au cours d'une mesure de dégazage, différentes grandeurs sont mesurées ou calculées :

- ✓ TML : *Total Mass Loss* signifiant perte de masse totale. Cette donnée correspond à la masse totale perdue au cours du test de dégazage sous vide, avant le reconditionnement, c'est-à-dire la remise à la pression atmosphérique, 22 °C et 55 % d'humidité relative (HR) pendant 24h.
- ✓ WVR : *Water Vapour Regained* signifiant reprise de vapeur d'eau. C'est l'augmentation de masse de l'échantillon due à la reprise en eau de l'échantillon lors de la phase de conditionnement. Cette masse correspond donc à la part de vapeur d'eau dégazée par l'échantillon.
- ✓ RML : *Recovered Mass Loss* signifiant masse perdue après reconditionnement. Correspond à la masse dégazée hors vapeur d'eau : $RML = TML - WVR$.
- ✓ CVCM : *Collected Volatile Condensable Material*, c'est la masse collectée sur le condenseur.

Toutes ces grandeurs sont habituellement exprimées en pourcentage de masse du matériau testé (Figure 48).

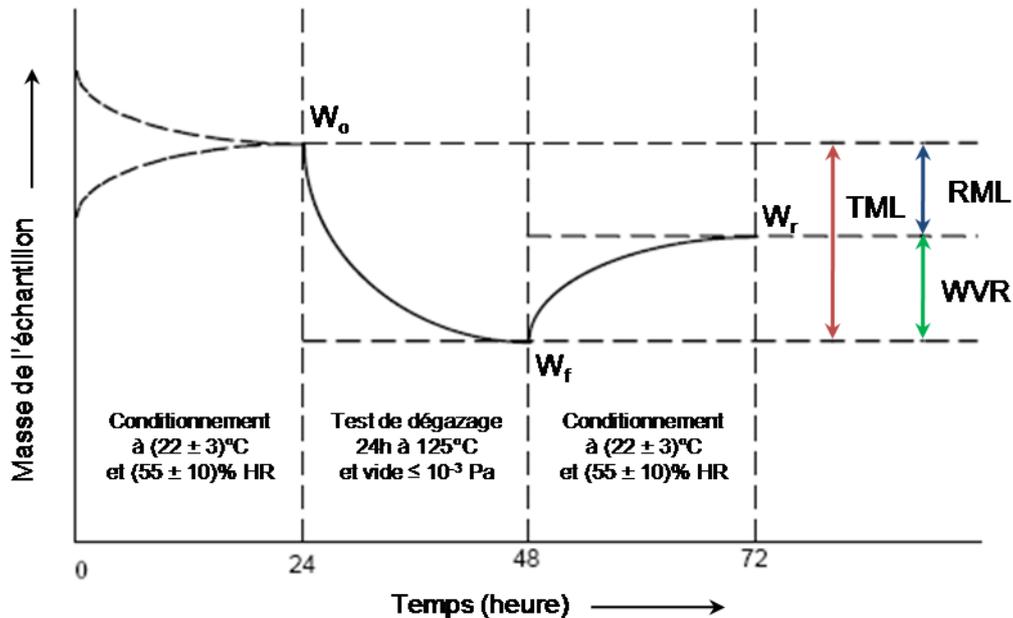


Figure 48. Variation de la masse de l'échantillon au cours des différents traitements de la norme ECSS-Q-70-02A.

La norme ECSS-Q-70-02A, mise en place par l'ESA, décrit la procédure à appliquer pour réaliser des essais de dégazage sur des matériaux potentiellement utilisables pour la fabrication de futures structures spatiales pour le compte de l'ESA. Elle présente également le matériel dont il faut disposer pour effectuer les mesures et surtout les critères d'acceptabilité imposés par l'ESA pour valider l'utilisation d'un matériau donné en environnement spatial. Ces limites représentent donc l'objectif à atteindre dans le cadre de nos travaux de développement. Ces dernières sont :

- ✓ RML < 1%
- ✓ CVCM < 0,1%.

Avec la thermobalance SETARAM TAG 24 disponible à Astrium-ST, il n'est pas possible d'atteindre des niveaux de vide aussi bas que ceux spécifiés dans la norme ESA ECSS Q70-02. Les essais ont été réalisés à l'ARCS en Autriche (*Austrian Research Center of Seibersdorf*).

Des essais préliminaires sont réalisés à Astrium-ST sur un matériau composite dont la matrice est constituée des deux résines SU-8 et PBE (Figure 49).

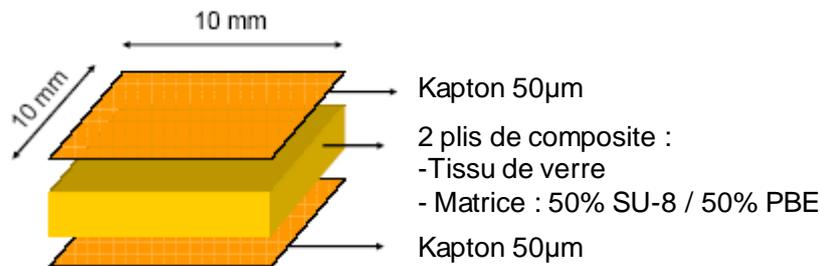


Figure 49. Composition du matériau composite testé.

Les conditions expérimentales de la mesure de dégazage sont les suivantes :

- ✓ Conditionnement avant l'essai : 24h à $T = (22\pm 3)^{\circ}\text{C}$ et degré d'hygrométrie $(55\pm 10)\%$;
- ✓ Pression : 2 Pa ;
- ✓ Température : 24h à 80°C ;
- ✓ Conditionnement après l'essai : 24h à $T = (22\pm 3)^{\circ}\text{C}$ et degré d'hygrométrie $(55\pm 10)\%$.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 50.

Les pertes de masse sont les suivantes :

- TML après 24h à 80°C = 1,73% (sous une pression de 2 Pa) ;
- WVR = 0,83% ;
- RML = 0,90%.

Le matériau composite possède un très faible taux de dégazage à 80°C et sous 2 Pa (RML<1%).

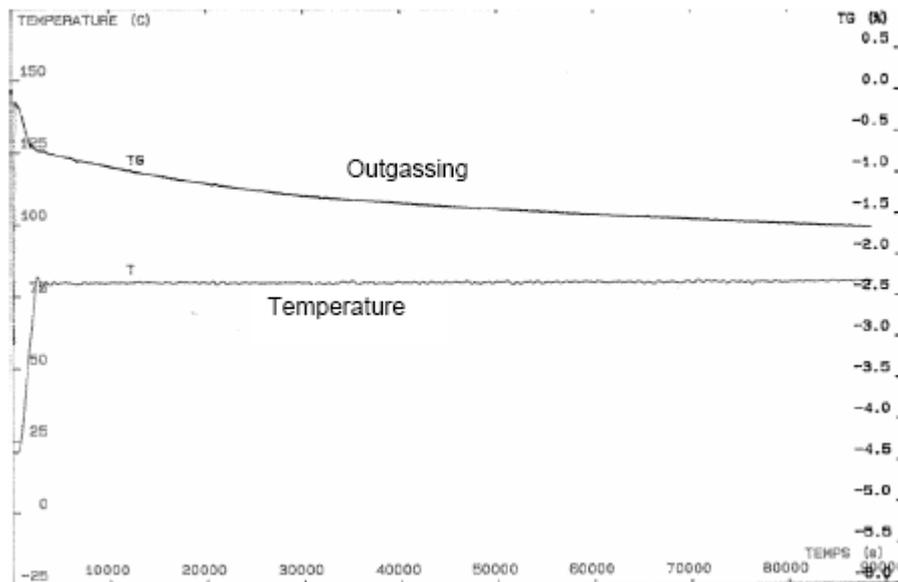


Figure 50. Perte de masse d'un matériau composite à matrice SU-8 (50%)/PBE (50%) : 24h à 80°C sous une pression de 2 Pa.

Vu les résultats des essais préliminaires, il est très intéressant de tester ce matériau sous un vide plus poussé de 10^{-3} Pa. Les essais suivants vont donc être réalisés à l'ARCS :

- premier essai : 24h à 80°C sous une pression de 10^{-3} Pa ;
- second essai : 24h à 125°C sous une pression de 10^{-3} Pa (Norme ECSS-Q-70-02A).

Trois compositions ont été sélectionnées pour l'évaluation quantitative du dégazage, trois non réactives et une formulation réactive : SU-8 / PBE (25/75), SU-8 / PBE (50/50), SU-8 / PBE (75/25) et SU-8 / PBE (50/50) + 3 pcr de CyFeAr.

Les trois pré-imprégnés non réactifs sont en sandwich entre deux films de Kapton (50 μ m) tandis que le pré-imprégné avec photo-amorceur est entre deux films de Kapton aluminisé (50 μ m). Tous les pré-imprégnés sont constitués de deux plis de fibres de verre.

L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le Tableau 17. La première expérience suit la norme ECSS en termes de durée et de pression mais à 80°C. A cette température, tous les échantillons passent l'essai avec succès.

Pour la seconde expérience à 125°C (norme ECSS-Q-70-02A), tous les coupons dépassent les limites fixées. Plus la quantité de résine SU-8 présente dans la formulation est importante, plus les pertes de masses observées sont importantes. Cela s'explique par la présence de composés à faible masse molaire présents dans cette résine. Cette fraction de faibles masses

pourrait être éliminée avec un traitement thermique sous pression réduite si nécessaire pour des applications spatiales à haute température.

	Conditions de l'essai	Composition de la matrice du composite	Taux de dégazage (%)		
			TML	RML	WVR
ATG Astrium-ST	P = 2 Pa T = 80°C pendant 24h	SU-8 / PBE 50/50	1,73	0,90	0,83
		SU-8 / PBE 25/75	0,40	0,18	0,21
ARCS	P = 10 ⁻³ Pa T = 80°C pendant 24h	SU-8 / PBE 50/50	0,42	0,19	0,22
		SU-8 / PBE 75/25	0,39	0,18	0,21
		SU-8 / PBE/CyFeAr 50/50/3 pcr	0,75	0,34	0,41
ARCS norme ECSS-Q-70-02A	P = 10 ⁻³ Pa T = 125°C pendant 24h	SU-8 / PBE 25/75	1,21	0,98	0,23
		SU-8 / PBE 50/50	1,95	1,72	0,23
		SU-8 / PBE 75/25	2,62	2,39	0,23

Tableau 17. Résultats des essais de dégazage réalisés à Astrium-ST et à l'ARCS sur des pré-imprégnés à matrice SU-8 / PBE.

Les matériaux composites pour une polymérisation en orbite sont pleinement satisfaisants pour une utilisation à une température en dessous de 80°C. La limitation sur le dégazage à haute température est liée à la présence de composés à faible masse molaire dans la résine SU-8 disponible commercialement. Ces matériaux répondent aux attentes pour les projets POCS et ULS.⁸⁹

5.3. Traitement de tissus pré-imprégnés

Le traitement de pré-imprégnés (environ de format A4) a été réalisé à Astrium-ST. Le composite est irradié pendant au moins 16h sous un panneau électroluminescent. Après irradiation, le composite subit un recuit d'1h à 60°C avec un compactage sous vide. Les plaques composites obtenues (Figure 51) sont très prometteuses (bonne réactivité de la formulation, qualité de la plaque composite très satisfaisante).

⁸⁹ Defoort, B.; Mille, M.; Coqueret, X.; Bernasconi, M. C.; Calard, V.; Langlois, S., Development and testing of rigidifiable composites for structural applications in space. Textile Composites and Inflatable Structures III, E. Oñate and B. Kröplin (Eds), CIMNE, 2007, Barcelona, 167-70.



Figure 51. Plaque composite de pré-imprégné : 16h d'irradiation et recuit 1h à 60°C.

Afin de montrer que le matériau sélectionné pour la structure composite convient pour une polymérisation en environnement spatial, des pré-imprégnés sont traités sous pression atmosphérique et sous vide conformément aux procédures de traitement nominales. L'objectif est de déterminer si un traitement dans des conditions d'environnement spatial entraîne des dégradations des pré-imprégnés.

Six échantillons (dont trois traités sous vide) ont été préparés pour des analyses IR et détermination du taux de conversion. Les échantillons proviennent de plaques composites constituées de deux plis de tissu de verre « E » imprégné de résine SU-8 / PBE / CyFeAr (50/50/3parts) drapés entre une couche de Kapton 25 μm et une couche de Kapton aluminisé 50 μm .

Les échantillons sont abrasés à l'aide de papier de verre puis la poudre obtenue est analysée en IR (pastille KBr à 5%). Le taux de conversion est calculé comme indiqué dans la partie expérimentale.

Il n'y a pas de différence de taux de conversion entre les échantillons traités sous pression atmosphérique et ceux traités sous vide. Les taux de conversion sont relativement élevés, compris entre 61% et 66%. Des taux de conversion similaires (61%) ont été obtenus sur des barreaux SU-8 / PBE / CyFeAr (50/50/2 pcr) ayant été irradiés pendant 1h30 sous un projecteur (60W) et avec un recuit de 2h à 60°C.

6. POLYMERISATION EN LUMIERE VISIBLE DE MELANGES SU-8 / PBE / CyFEAR

Pour étudier les propriétés thermomécaniques, des échantillons des diverses compositions sous forme de barreaux ont été préparés en contrôlant les différents paramètres de traitement : durée d'irradiation, température et durée du recuit. Des systèmes SU-8 / PBE avec différentes compositions ont été sélectionnés pour fabriquer des barreaux pour des

analyses DMA : proportions massiques en SU-8 / PBE de 50/50, 60/40 et 70/30. Les formulations ont été préparées avec 2 ou 3 pcr de photo-amorceur CyFeAr.

6.1. Réalisation des barreaux

Les échantillons sont préparés dans des moules de silicone de dimensions 5 x 75 mm² avec une épaisseur de 2 mm. Le remplissage des empreintes s'effectue sur la plaque chauffante à environ 110°C. Une feuille de PET est placée pour refermer les moules. La photolyse est ensuite réalisée sous une source de lumière « froide », un panneau électroluminescent, sans filtre. Pour les formulations contenant 2 pcr d'amorceur, la durée d'irradiation était de 24h. Pour celles contenant 3 pcr d'amorceur, la durée d'irradiation a été presque doublée (44h) afin de palier l'effet d'écran interne présent pour des concentrations en CyFeAr plus élevées (échantillons de 2mm d'épaisseur). Ces longs temps d'irradiation sont dus à l'épaisseur du matériau pour la DMA, et à la faible dose d'intensité lumineuse délivrée par le panneau électroluminescent.

Les moules sont ensuite placés dans une étuve à des températures allant de 60 °C à 80°C pour une durée de 120 min.

6.2. Analyses mécaniques dynamiques

Les spectres de DMA ont été analysés pour déterminer la température de transition vitreuse à partir du pic de $\tan \delta$ (Figure 52).

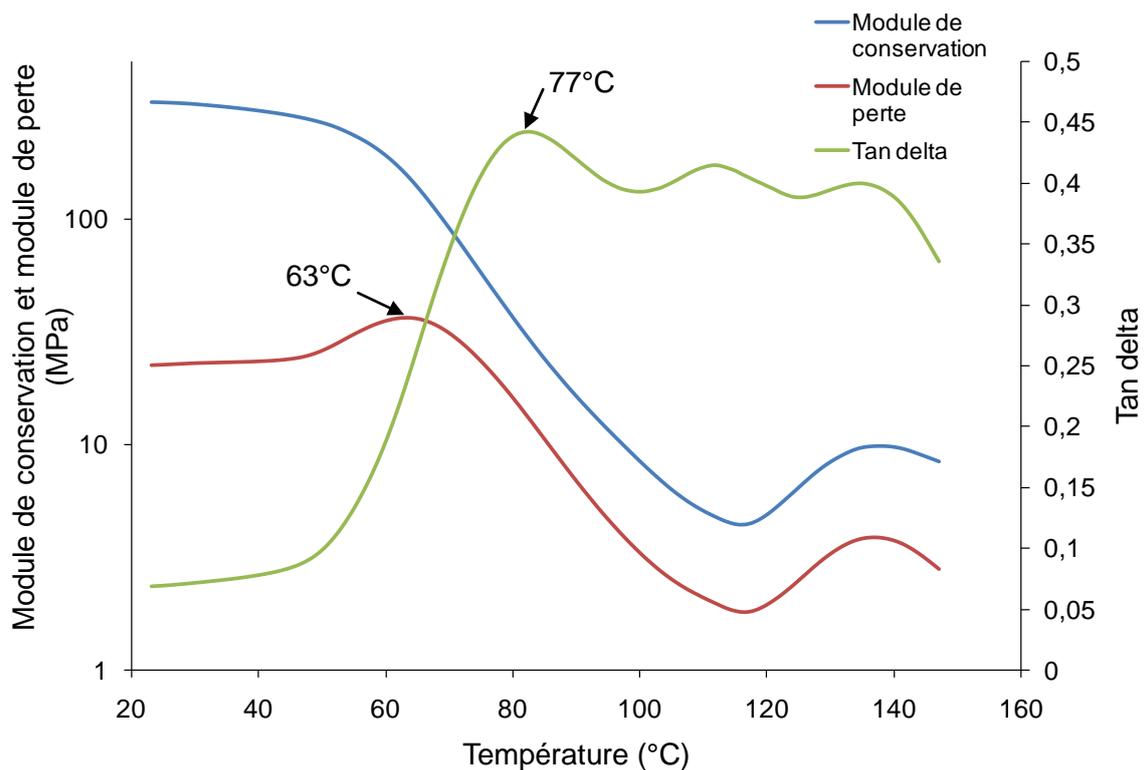


Figure 52. Spectre thermomécanique d'un barreau d'épaisseur 2mm d'un mélange SU-8/PolyBD/CyFeAr (50/50/3 pcr). Irradiation pendant 44h sous une source de lumière « froide » et recuit pendant 2h à 60°C et 2h à 70°C.

Proportions massiques SU-8 / PBE / CyFeAr	Durée d'irradiation (h)	Recuit (h/°C)	T _g Max tan δ (°C)
50 / 50 / 2	24	2/60 + 2/100	82
50 / 50 / 2	24	2/80	73
60 / 40 / 2	24	2/60 + 2/100	81
60 / 40 / 2	24	2/80	74
70 / 30 / 2	24	2/60 + 2/100	80
70 / 30 / 2	24	2/80	64
50 / 50 / 3	44	2/80	63
50 / 50 / 3	44	2/60 + 2/70	60

Tableau 18. Conditions de traitement et température de transition vitreuse de barreaux préparés avec des mélanges SU-8/PBE.

Les différents résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 18. Selon la composition et les conditions de traitement, les valeurs de T_g obtenues sont approximativement comprises entre 60 et 80°C.

Un système avec 50% de résine SU-8 devrait correspondre aux spécifications de T_g requises (pour la phase rigide).

Il est important de noter que les analyses DMA ont été réalisées en partant de la température ambiante, c'est pourquoi une seule T_g est observée à haute température. Mais en commençant l'analyse à plus basse température, une autre transition serait observée. Ces transitions correspondent aux phases amorphes riches en SU-8 et riches en PBE du système biphasique.

Les résines commerciales SU-8 et PBE sont des résines qui remplissent les exigences en terme de dégazage. Un mélange des deux peut être utilisé pour adapter les performances thermomécaniques du matériau. La résine SU-8 a une T_g élevée et une faible flexibilité, alors que la PBE est très flexible, mais a une faible T_g une fois traitée. Une formulation avec 50% de SU-8 est le meilleur choix pour faire face à la fois aux problèmes de flexibilité et de performances thermomécaniques pour les applications du projet *Ultra-Light Structures* de l'ESA (réalisation d'un démonstrateur de 4 m en 2006 / 2007). C'est donc un système contenant 50% de résine SU-8 qui a été choisi pour la modélisation.

7. MODELISATION : SU-8 / PBE / CyFEAR (50/50/3 PCR)

Tout d'abord des essais sont réalisés pour tenter de quantifier la cinétique de la photolyse de l'amorceur en mélange dans la résine PBE seule, puis dans un mélange PBE/SU-8 (50/50) ; ceci afin de déterminer les conditions d'irradiation et de recuit permettant d'obtenir des pré-imprégnés bien rigides. Pour des raisons de difficultés de mise en œuvre d'un mélange du photo-amorceur dans la résine SU-8 seule (nécessiter de chauffer la résine à une température trop élevée pour pouvoir mélanger correctement l'amorceur, ce qui provoque une dégradation de celui-ci) la photolyse de ce système n'a pas été réalisée. Puis la post polymérisation est modélisée.

7.1. Modélisation de la photolyse du photo-amorceur dissous dans la PBE

La résine PBE a une faible viscosité et possède des fonctions époxy plus réactives que celles des résines SU-8 et DER330 (fonctions glycidyle). Ces caractéristiques sont susceptibles d'entraîner un comportement très différent c'est la raison pour laquelle on a cherché, dans un premier temps, à étudier la photolyse du photo-amorceur dans la résine PBE seule.

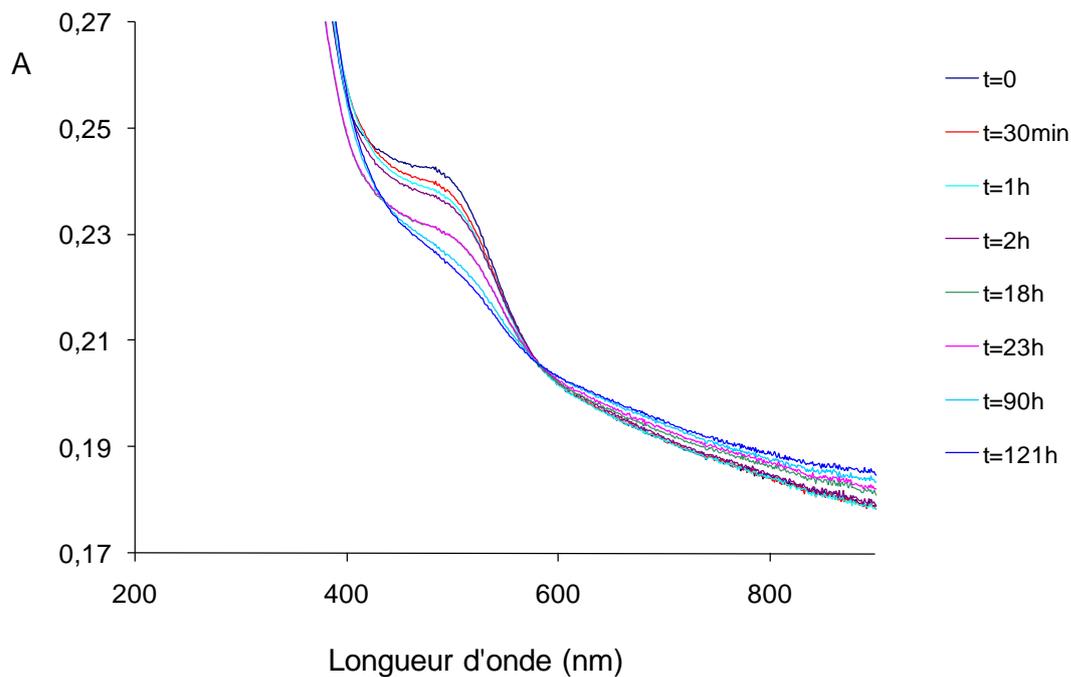


Figure 53. Suivi par spectroscopie UV/vis de la photolyse du photo-amorceur CyFeAr (3 pcr dans la PBE) (Irradiation sous un panneau électroluminescent avec un film de PET).

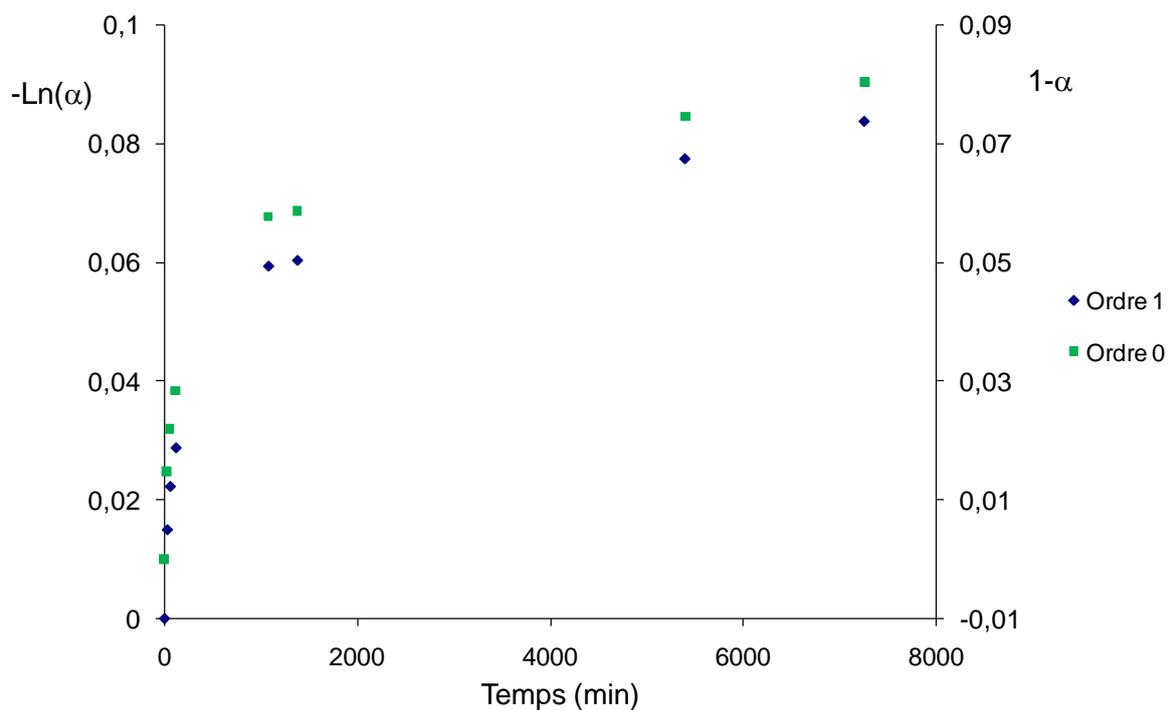


Figure 54. Représentation graphique des fonctions intégrales pour les ordres hypothétiques 0 et 1 décrivant la cinétique de photolyse de l'amorceur CyFeAr à 3 pcr dans la résine PBE (Irradiation panneau électroluminescent avec PET).

Le suivi de la photolyse du photo-amorceur CyFeAr (3 pcr) dissous dans la PBE (Figure 53) est plus complexe que dans la DER330 : cela est très probablement dû à la faible viscosité de la résine et à une plus grande réactivité des fonctions époxy dans cette résine. Après analyse infrarouge des échantillons irradiés, il apparaît que la polymérisation se produit pendant l'irradiation sous le panneau électroluminescent à température ambiante. Il est donc possible qu'il y ait une certaine influence de la polymérisation des époxydes sur l'efficacité de la photolyse (diminution de la teneur en époxy et diminution de la mobilité locale). En outre les spectres sont plus complexes en raison du phénomène de diffusion de la lumière : la bande caractéristique du photo-amorceur à environ 475 nm est beaucoup moins marquée.

Les modèles cinétiques simples ne peuvent être appliqués pour la photolyse du CyFeAr dans cette résine (Figure 54) à cause de changement continu dans la matrice environnante (gélification et consommation de groupes époxy), du fait de la polymérisation concomitante.

7.2. Modélisation de la photolyse du photo-amorceur dissous dans un mélange PBE / SU-8 (50/50)

Le suivi de la photolyse du photo-amorceur CyFeAr (3 pcr) dissous dans la résine PBE / SU-8 (50/50) est très complexe : la bande caractéristique de la photo- amorceur à ~ 475 nm est très peu marquée (Figure 55). De plus le phénomène de diffusion de la lumière visible causé par la morphologie très hétérogène des mélanges ne facilite pas les mesures spectroscopiques. La partie PBE polymérise au cours de la photolyse contrairement à la partie SU-8. C'est pourquoi les modèles cinétiques simples ne peuvent être appliqués (Figure 56).

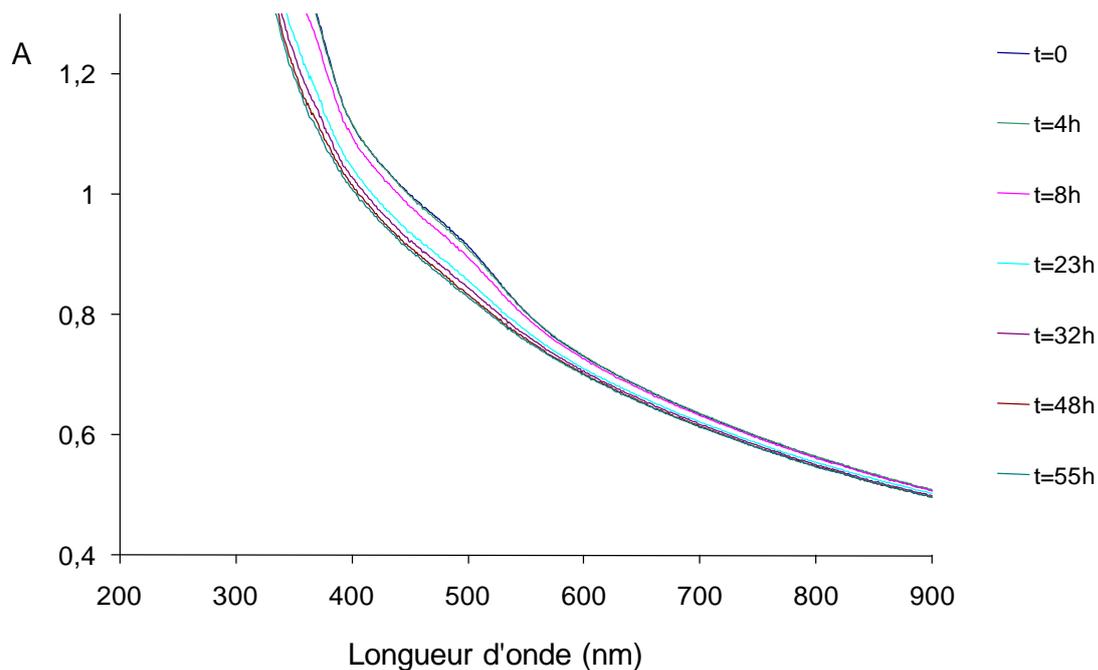


Figure 55. Suivi par spectroscopie UV/vis de la photolyse du photo-amorceur CyFeAr (3 pcr dans PBE / SU-8 (50/50)) (Irradiation sous un panneau électroluminescent avec un film de PET et du K50).

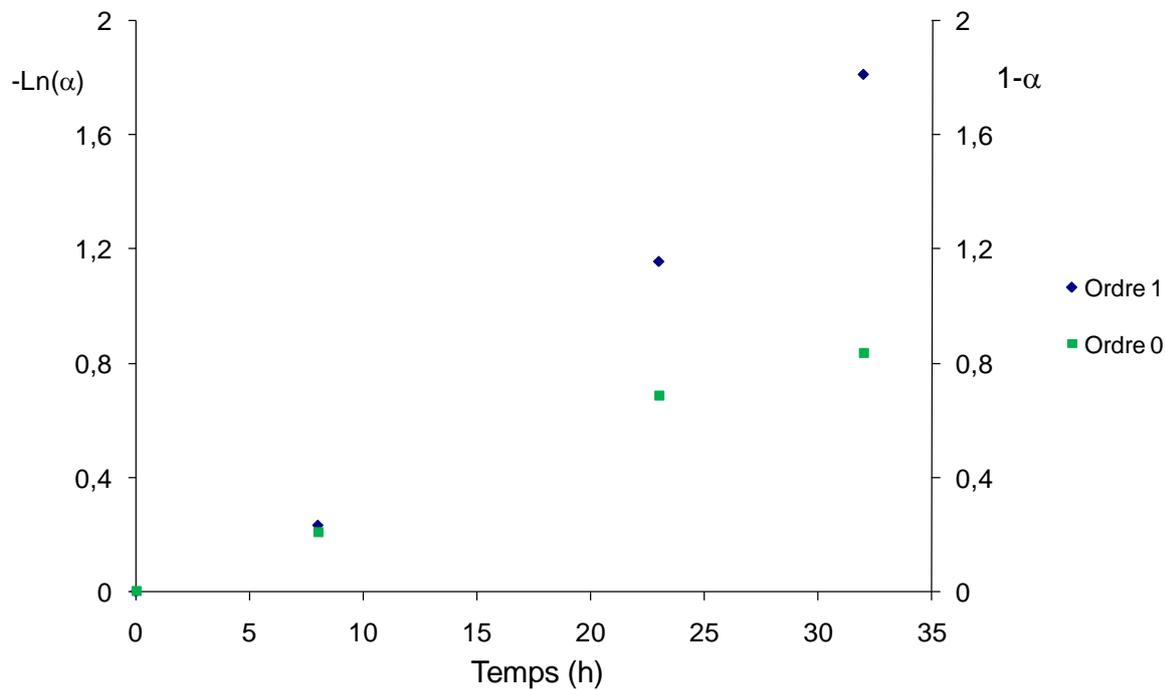


Figure 56. Représentation graphique des fonctions intégrales pour les ordres hypothétiques 0 et 1 décrivant la cinétique de photolyse de l'amorceur CyFeAr à 3 pcr dans la résine PBE / SU-8 (50/50) (Irradiation sous un panneau électroluminescent avec un film de PET et du K50).

7.3. Modélisation de la polymérisation

Pour mesurer l'évolution de la conversion en fonction du temps, une petite quantité de résine est placée dans une coupelle en aluminium d'environ 5 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur (coupelle en aluminium pour des analyses DSC), recouverte d'un film de PET, et ensuite irradiée pendant 48h sous un panneau électroluminescent (source de lumière blanche et « froide »). Une série d'échantillons a été réalisée avec le mélange PBE / SU-8 et CyFeAr (50/50/3parts) en augmentant la durée de la post-cuisson de 0 min à 120 min à 60°C, 80°C, 100°C et 120°C.

La conversion des fonctions époxy de la résine est déterminée par analyse infrarouge (poudre en pastilles KBr).

Les premiers échantillons ont été irradiés à température ambiante, mais après 48h sous le panneau électroluminescent la température devient trop élevée et le taux de conversion juste après la photolyse dépasse les 50%. Pour assurer une bonne reproductibilité il est apparu nécessaire de contrôler la température au cours de la photolyse c'est la raison pour laquelle les échantillons ont été irradiés dans une Linkam (LTS350, *Linkam Scientific Instruments Ltd*) équipée d'un système de refroidissement (à l'aide d'azote liquide) à une température contrôlée variant entre 15°C et 23°C (Figure 57).



Figure 57. Irradiation, à une température contrôlée ($15^{\circ}\text{C} < T^{\circ}\text{C} < 23^{\circ}\text{C}$), de six échantillons (résine dans une coupelle en aluminium pour analyses DSC) dans une Linkam équipée d'un système de refroidissement.

Directement après la photolyse, sans post-cuisson, le taux de conversion est déterminé par analyse IR (pastilles KBr) (Tableau 19). Une série de cinq échantillons est analysée, en effectuant deux mesures de conversion pour chaque échantillon.

Entrée	π (%)	
1	48	50
2	48	49
3	39	40
4	37	38
5	46	49
Moyenne	43	
Ecart-type	5	

Tableau 19. Taux de conversion (valeurs expérimentales) après 48h de photolyse sous un panneau électroluminescent dans une Linkam ($15^{\circ}\text{C} < T^{\circ}\text{C} < 23^{\circ}\text{C}$).

À la fin de la photolyse, la conversion atteint $\pi = 43 \pm 5\%$. Il a été démontré que la PBE polymérise à température ambiante. Ainsi, en considérant la quantité de fonctions époxy apportées par chaque résine dans le mélange (époxy : PBE $3,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ et SU-8 5 mol.kg^{-1}), la quantité d'époxydes ayant polymérisé au cours de la photolyse serait de l'ordre de $3,5/(5 + 3,5) = 0,41$ ce qui correspond à un taux de conversion de 41%. Ceci est très proche de la valeur de conversion mesurée expérimentalement.

Une série d'échantillons avec différentes durées et températures de post-cuisson a été préparée et analysée.

Recuit (min)	π (%)					
	T = 60°C	T = 80°C	T = 100°C	T = 120°C	T = 140°C	T = 160°C
0	43	43	43	43	43	43
10	-	45	46	51	-	-
20	46	48	52	59	-	-
30	49	51	58	62	-	-
45	52	54	-	-	-	-
60	53	56	60	63	-	-
120	56	58	61	64	68	73

Tableau 20. Valeurs expérimentales des taux de conversion obtenus après des recuits à différentes températures et durées.

D'après les valeurs expérimentales (Tableau 20), plus la température de post-cuisson est élevée, plus le taux de conversion final (après 120 min) est important. Le graphe $\pi = f(T^{\circ}\text{C})$ de la Figure 58 pour les échantillons ayant fait l'objet d'une post-cuisson de 120 min, indique que le taux de conversion peut être décrit par une régression polynomiale du second

degré en fonction de la température (l'équation de régression polynomiale est donnée par l'Équation 11).

$$\pi_{\max} = f(T) = 0,0008T^2 - 0,018T + 54$$

Équation 11.

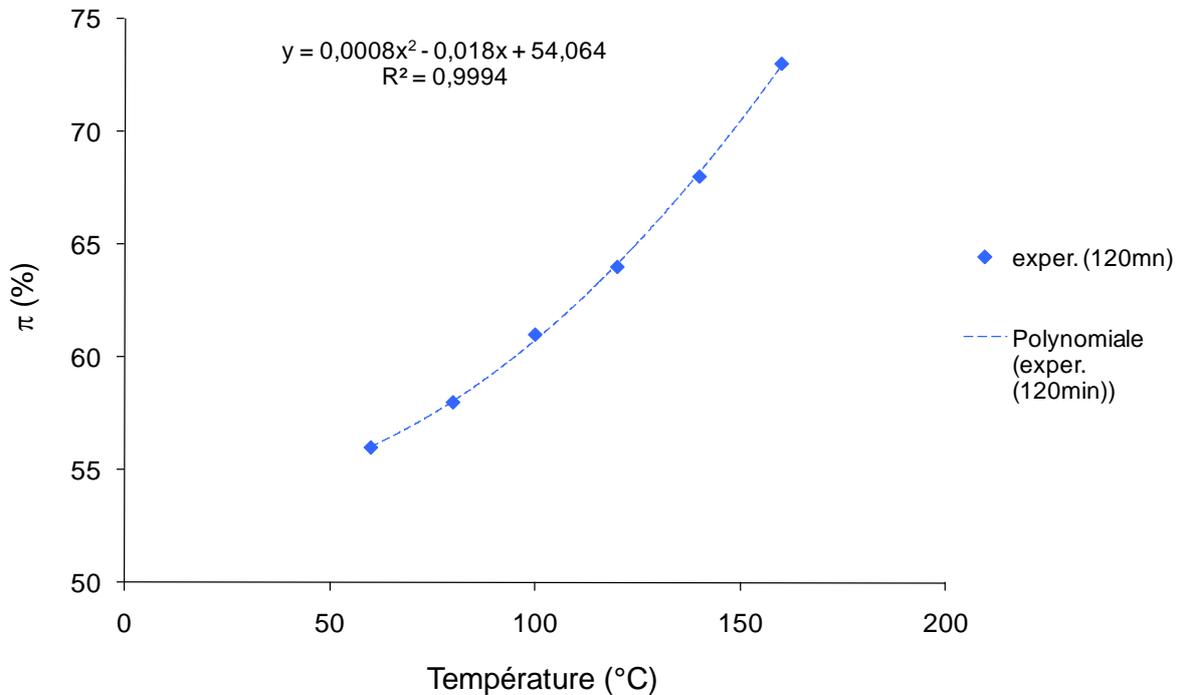


Figure 58. Evolution de la conversion en fonction de la température (recuit d'une durée de 120 min).

L'évolution de la conversion en fonction de la durée du recuit pour des températures allant de 60°C à 150°C est présentée sur la Figure 59.

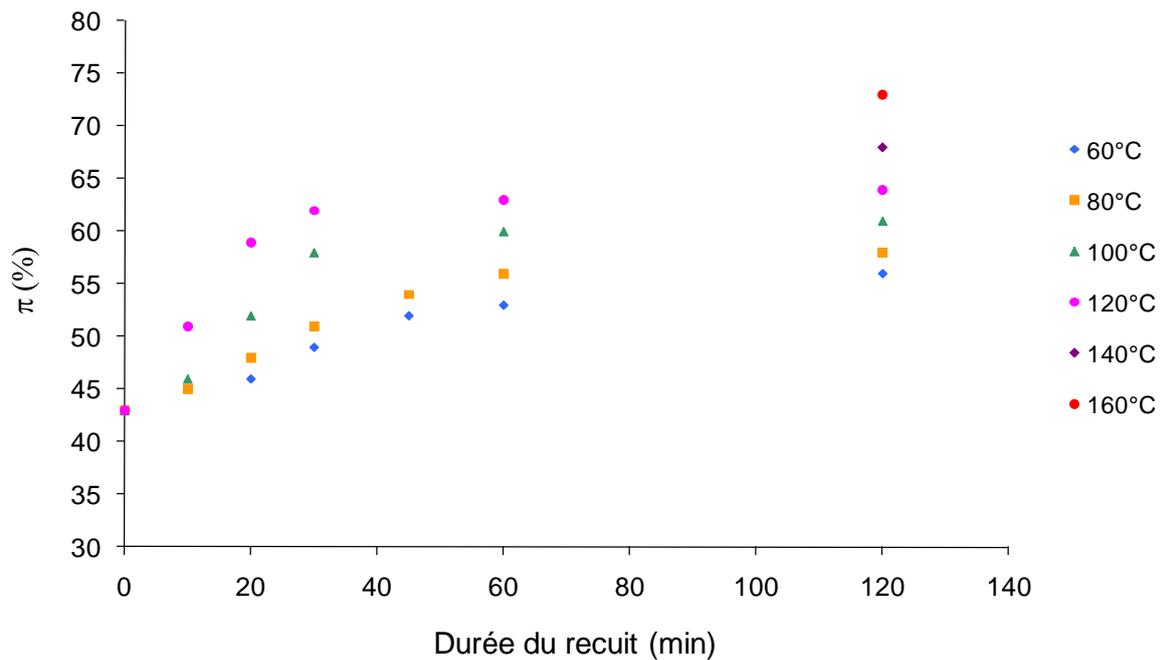


Figure 59. Evolution de la conversion en fonction de la durée du recuit.

La description continue au moyen d'une équation phénoménologique a été réalisée en utilisant le formalisme de l'Équation 12 avec des paramètres d'ajustement réglables c_{1-4} .

$$Conversion = \pi = (c_1 \times t) + c_2 - \frac{1}{(c_3 \times t) + c_2^{-1}} + c_4$$

Équation 12.

Les meilleurs paramètres d'ajustement indiqués dans le Tableau 21, pour les quatre courbes expérimentales correspondant à $T = 60^\circ\text{C}$, 80°C , 100°C et 120°C peuvent être évalués en comparant graphiquement les courbes de la Figure 60 aux points expérimentaux.

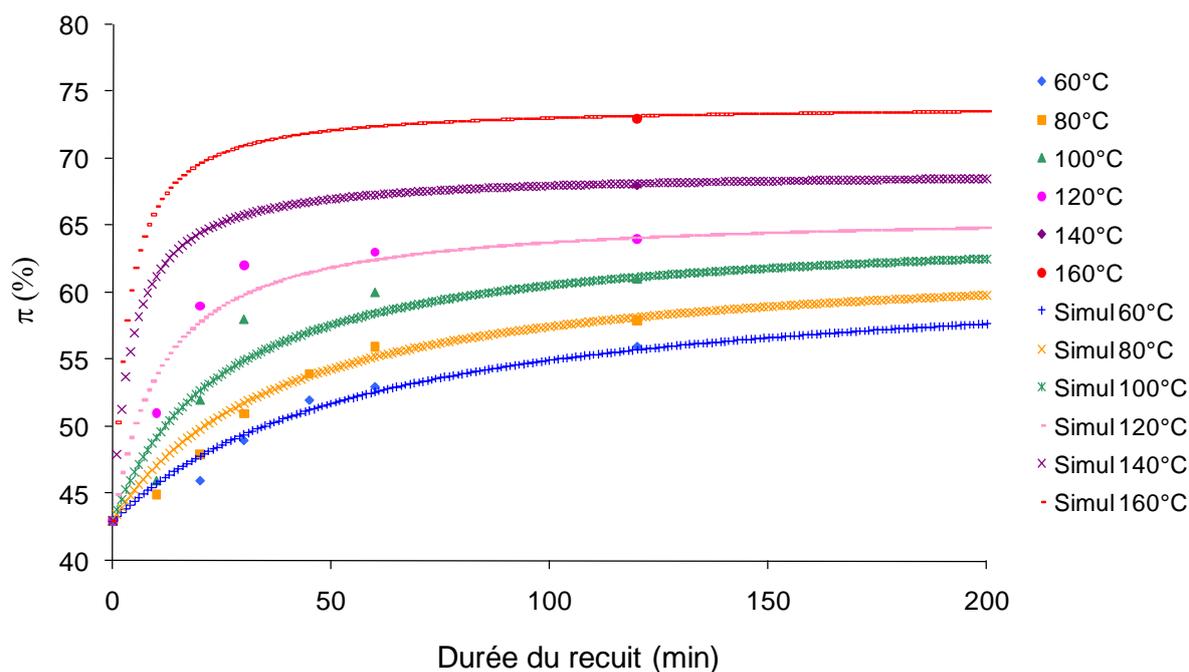


Figure 60. Evolution de la conversion en fonction de la durée du recuit et profils modélisés (lignes pointillées).

Température (°C)	c_1 (min^{-1})	c_2	c_3 (min^{-1})	c_4
60	0,0001	19	0,0009	43
80	0,0001	20	0,0013	43
100	0,0001	22	0,0018	43
120	0,0001	23	0,004	43
140	0,0001	26	0,009	43
160	0,0001	31	0,01	43

Tableau 21. Coefficients utilisés pour modéliser les profils de polymérisation selon l'équation.

La résine SU-8 est beaucoup plus visqueuse que la DER330, il est donc normal que dans l'état vitreux le paramètre c_1 soit plus faible que pour la DER330.

Le paramètre c_4 correspond à la partie PBE de la résine qui a polymérisé au cours de la photolyse.

Le coefficient c_3 dépend de la température : il augmente d'un facteur 10 lorsque la température passe de 60°C à 160°C.

7.4. Conclusion

Pour un système simple avec la DER 330, il a été montré dans le chapitre précédent que la photolyse et la polymérisation pouvaient être contrôlées avec précision en utilisant des techniques d'analyse appropriées.

Pour se conformer aux exigences de dégazage, des mélanges de résines PBE et SU-8 (50/50) contenant 3 pcr de photo-amorceur CyFeAr ont été proposés et testés. Avec un tel mélange, la situation devient plus complexe, les composants ayant un comportement différent. Ceci est dû à la résine PBE qui a une faible viscosité et possède des fonctions époxy plus réactives que celles des résines SU-8 et DER330 (fonctions glycidyl). En outre, ils forment un matériau multiphasé.

La partie PBE du mélange polymérise au cours de la photolyse impliquant une transformation irréversible, ce qui rend impossible l'application de modèles cinétiques simples pour décrire la photolyse. Toutefois, la polymérisation se produit facilement dans les domaines riches en PBE, même pour une courte exposition à la lumière visible. Dans les domaines rigides où la résine SU-8 est prédominante, la cinétique de photolyse se produit de la même façon que dans les autres résines époxydes aromatiques.

La modélisation des profils de polymérisation correspondants à ces domaines rigides a été réalisée en effectuant une photolyse à température basse contrôlée (environ 20°C). Cela limite la polymérisation seulement à la partie PBE du mélange. Ensuite, le recuit correspond seulement à la partie SU-8 de la résine. Une équation phénoménologique analogue a été proposée pour décrire les variations observées à l'aide de paramètres réglables, dont certains dépendent de la température. Les modèles rendent très bien compte de l'influence de la température sur la cinétique et permettent la prédiction de la T_g obtenue dans les réseaux en utilisant des corrélations de référence entre la T_g et la conversion pour le matériau considéré.

8. CONCLUSION DU CHAPITRE 2

Les mélanges de polymères offrent la possibilité d'obtenir des matériaux présentant des propriétés intéressantes. Le mélange de polymères commerciaux est relativement plus simple et moins coûteux que de produire de nouvelles molécules synthétisées sur mesure.

Le mélange des deux résines époxy SU-8 et PBE est particulièrement bien adapté aux applications spatiales grâce à un taux de dégazage très faible compatible avec les contraintes

de l'environnement spatial.⁹⁰ De plus l'utilisation d'une telle formulation avec le photo-amorceur CyFeAr permet d'obtenir des matériaux polymérisés dont les propriétés thermomécaniques satisfont les exigences du cahier des charges. Il serait par ailleurs intéressant de réaliser des analyses par microscopie électronique à balayage de matériaux SU-8 / PBE afin de mieux caractériser ces mélanges.

Cependant l'emploi d'un tel système à phases séparées rend difficile l'imprégnation des fibres de verre. De plus ce système est caractérisé par des réactivités différentes des deux constituants : la PBE (résine de faible viscosité) possède des fonctions époxy plus réactives que celles de la SU-8. Cela peut malheureusement entraîner un problème de robustesse du procédé en cas de non-conformité (T°C, concentration initiale en amorceur, ...) lors de la réticulation.

C'est pourquoi nous avons dû nous tourner vers la synthèse sur mesure d'oligomères possédant des fonctions époxy.

⁹⁰ Defoort, B.; Mahias, R.; Lacour, D.; Coqueret, X. ; Mille, M., Utilisation de résines polymérisables, à faible dégazage sous vide, pour la fabrication de matériaux composites à usage spatial. Demande de brevet français n° 08 55766 du 28/08/2008.

CHAPITRE 3 : MATERIAUX DE TYPE COPOLYMERES
POLY(GMA-CO-BA)

1. PRESENTATION DES OBJECTIFS

Dans le cadre du projet POCS, deux résines époxy commerciales avaient été sélectionnées pour la fabrication des matériaux : les résines SU-8 et PBE. Les deux résines ont été mélangées pour obtenir une formulation dont les propriétés thermomécaniques sont conformes aux propriétés requises. Cependant cette formulation présente des inconvénients au niveau de la fabrication du matériau et du traitement : mélange (contrairement à la PBE, la SU-8 est solide à température ambiante), difficultés d'imprégnation, présence de deux composants qui compliquent la mise en œuvre et la maîtrise du processus de rigidification.

Dans ce contexte, il est apparu nécessaire de se tourner vers la synthèse sur mesure de copolymères réactifs afin d'obtenir les propriétés thermomécaniques désirées : faible dégazage, facilité d'imprégnation (i.e. viscosité de la résine)...

Les besoins en prépolymères réactifs pour la phase d'étude préliminaire, et plus encore pour la réalisation d'éléments spatiaux en vraie grandeur, nécessitent le développement d'une méthode de synthèse simple, pouvant facilement être adaptée pour la synthèse à grande échelle (livrables en grande quantité, plusieurs centaines de grammes).

Les (co)polymères fonctionnalisés sont industriellement importants en raison de leur potentiel de synthèse pour, par exemple, des réactions de réticulation, des extensions de chaîne, et pour la préparation de copolymères à blocs ou greffés. Le méthacrylate de glycidyle (GMA) est l'un des monomères les plus intéressants en raison de la présence d'un groupement époxy, qui permet de réaliser un grand nombre de réactions chimiques^{56,91}, offrant la possibilité de modifications chimiques ou d'autres réactions avec des amines pour la réticulation dans de nombreuses applications.^{92,93,94} En outre, les polymères acryliques photopolymérisables peuvent être facilement préparés par la modification du groupe époxy avec les groupes d'acide (meth)acrylique à partir de polymères à base de GMA.⁹⁵

⁹¹ Kalal, J.; Svec, F.; Marousek, V., Reactions of epoxide groups of glycidyl methacrylate copolymers. *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia* **1974**, 47, (Transform. Funct. Groups Polym., Prague IUPAC Microsymp. Macromol., 13th, 1973), 155-66.

⁹² Iwakura, Y.; Kurosaki, T.; Ariga, N.; Ito, T., Copolymerization of methyl methacrylate with glycidyl methacrylate and the reaction of the copolymer with amines. *Makromolekulare Chemie* **1966**, 97, 128-38.

⁹³ Paul, S.; Ranby, B., Studies of methyl methacrylate-glycidyl methacrylate copolymers: copolymerization to low molecular weights and modification by ring-opening reaction of epoxy side groups. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1976**, 14, (10), 2449-61.

⁹⁴ Kalal, J., Epoxy and aldehyde polymers as reagents. *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia* **1978**, 62, (Int. Symp. Macromol.), 251-70.

⁹⁵ Valette, L.; Massardier, V.; Pascault, J.-P.; Magny, B., Synthesis and photopolymerization of acrylic acrylate copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, (3), 753-63.

Ainsi, les copolymères à base de GMA sont utilisés pour fixer les enzymes et d'autres espèces biologiquement actives⁹⁶, et dans l'industrie électronique comme résine négative insolée sous faisceau d'électrons.⁹⁷ En outre, les composés contenant des groupements époxy sont utilisés comme d'excellents adhésifs thermodurcissables^{98,99} qui sont résistants à la chaleur.

L'objectif est de déterminer les paramètres moléculaires optimaux de copolymères réactifs de type $-[A]_m-[B]_n-$ (où m et n sont les quantités moyennes de comonomères A et B respectivement ; et $m+n$ est le degré moyen de polymérisation) en ce qui concerne leurs propriétés d'utilisation comme matrice pour les structures composites rigidifiables sous activation par lumière visible ou sous activation thermique.

Le monomère A est le GMA, monomère fonctionnel époxy, qui permet la réticulation par un processus photo-activé induit par le photo-amorceur CyFeAr ou par un processus thermique induit par un sel de *N*-benzyl-pyrazinium utilisé comme amorceur thermique latent.

Le monomère B est un comonomère inerte (l'acrylate de butyle, BA) permettant d'ajuster les propriétés physiques (T_g).

Le point clé réside dans l'antagonisme des propriétés recherchées en termes de facilité d'imprégnation (donc de faibles masses molaires) et de dégazage minimum (une faible teneur en composés volatils). La réactivité chimique et la température de transition vitreuse après réticulation sont également des paramètres importants à prendre en compte. Dans cette perspective, la masse molaire, la distribution des masses, l'architecture moléculaire et la teneur en fonctions époxy joueront un rôle très important.

Des copolymères Poly(GMA-co-BA) ont donc été synthétisés au laboratoire : soit par voie photochimique, soit par voie thermique. Des essais préliminaires ont en effet rapidement montré la faisabilité de la rigidification de coupons de pré-imprégnés avec des copolymères

⁹⁶ Kenawy el, R.; Abdel-Hay, F. I.; el-Raheem, A.; el-Shanshoury, R., *et al.*, Biologically active polymers: synthesis and antimicrobial activity of modified glycidyl methacrylate polymers having a quaternary ammonium and phosphonium groups. *Journal of controlled release: official journal of the Controlled Release Society* **1998**, 50, (1-3), 145-52.

⁹⁷ Feit, E. D.; Wurtz, M. E.; Kammlott, G. W., Sol-gel behavior and image formation in poly(glycidyl methacrylate) and its copolymers with ethyl acrylate. *Journal of Vacuum Science and Technology* **1978**, 15, (3), 944-7.

⁹⁸ Selvamalar, C. S. J.; Vijayanand, P. S.; Penlidis, A.; Nanjundan, S., Homopolymer and copolymers of 4-benzoyloxycarbonylphenyl acrylate with glycidyl methacrylate: Synthesis, characterization, reactivity ratios, and application as adhesive for leather. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91, (6), 3604-12.

⁹⁹ Vijayaraghavan, P. G.; Reddy, B. S. R., 4-chlorophenyl acrylate and glycidyl methacrylate copolymers: synthesis, characterization, reactivity ratios, and application. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry* **1999**, A36, (9), 1181-95.

Poly(GMA-co-BA) sensibilisés par l'amorceur CyFeAr et traités sous un panneau électroluminescent (les coupons sont imprégnés avec une formulation Poly(GMA-co-BA) + 3 pcr de photo-amorceur, ils sont bien rigidifiés après 15h d'irradiation sous un PEL et 1h de recuit à 80°C).

Puis afin de déterminer leurs compositions et leurs propriétés thermomécaniques, ces copolymères ont été étudiés par RMN, DSC, CES et ont subi des essais de dégazage (thermogravimétrie sous pression réduite).

2. CHOIX DE LA METHODE DE SYNTHESE

La plupart des résines époxy commerciales sont synthétisées par polycondensation. Or, lors de la polycondensation les étapes de croissance conduisent progressivement de molécules de monomères à des molécules de dimère, trimère et ainsi de suite jusqu'à la formation de molécules de haute masse molaire. Cependant en nombre de molécules, les monomères sont les composés qui prédominent, ce qui influence évidemment la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n . La présence d'autant de molécules à faible masse molaire est à proscrire pour la synthèse d'oligomères réactifs destinés à un usage spatial.

Il est donc plus judicieux d'opter pour une polymérisation en chaîne qui, contrairement à la polycondensation, conduit, même aux faibles taux de conversion de la réaction, à la formation de molécules de haute masse molaire. Tout au long de la polymérisation, le milieu réactionnel est composé presque entièrement de molécules de polymère et de molécules de monomère n'ayant pas encore réagi. Ces dernières pourront facilement être éliminées après la synthèse. Ainsi, la distribution des masses dans le mélange final est moins propice au dégazage. Dernier avantage et non des moindres, la polymérisation en chaîne offre de nombreuses opportunités de contrôle sur la taille, la structure, l'architecture et donc les propriétés des macromolécules afin de remplir au mieux les critères du cahier des charges. La polymérisation radicalaire est une polymérisation dont le site réactionnel est un radical libre. Elle est composée de plusieurs phases qui ont lieu simultanément et conduit à l'addition rapide d'un grand nombre d'unités monomères sur les macromolécules.

2.1. Présentation des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) est un outil de synthèse qui a permis ces dernières années de très grandes avancées en synthèse des polymères. La méthode combine la simplicité de la polymérisation radicalaire avec les avantages des polymérisations vivantes pour l'élaboration d'architectures macromoléculaires parfaitement définies.

La PRC (Schéma 22) est devenue la méthode de choix pour préparer des polymères et copolymères bien définis avec des masses molaires modulables et des indices de polymolécularité faibles.¹⁰⁰ Parmi les différentes techniques développées, peuvent être citées : la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP abréviation de *Nitroxyde Mediated Polymerization*), la méthode RAFT utilisant des agents de transfert réversibles (acronyme de *Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*, méthode inventée par E. Rizzardo¹⁰¹), ainsi que la méthode ATRP (abréviation de *Atom Transfer Radical Polymerization*). L'ATRP fut découverte et décrite pour la première fois en 1995, simultanément et indépendamment, par M. Sawamoto¹⁰² et K. Matyjaszewski.¹⁰³

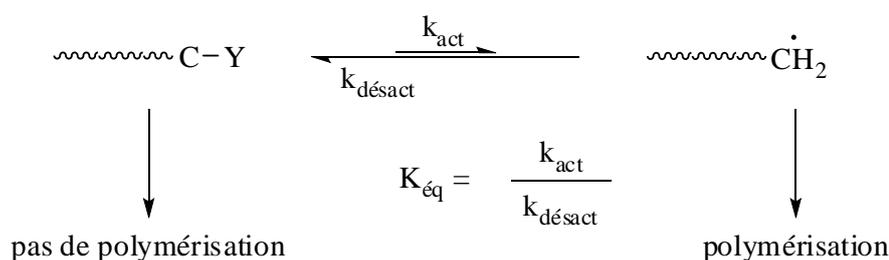


Schéma 22. Principe du contrôle d'une polymérisation radicalaire.

Les radicaux nitroxyde utilisés dans la NMP sont des radicaux oxygénés capables de former avec un radical macromoléculaire en croissance une espèce covalente suffisamment labile pour redonner sous activation thermique les radicaux dont elle est issue. Cette association réversible permet de «contrôler» très efficacement une polymérisation radicalaire.

¹⁰⁰ Matyjaszewski, K.; Davies, T. P.; Editors, *Handbook of Radical Polymerization*. Edition August 2002, Print ISBN: 9780471392743, 920 pp.

¹⁰¹ Le, T. P.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Polymerization with living characteristics with controlled dispersity, polymers prepared thereby, and chain-transfer agents used in the same. *PCT Int. Appl.* (1998) WO 9801478, 88 pp.

¹⁰² Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules* 1995, 28, (5), 1721-23.

¹⁰³ Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society* 1995, 117, (20), 5614-5.

Mais la polymérisation radicalaire des monomères esters méthacryliques n'est en général pas contrôlée par les nitroxydes. Ceci est lié à l'existence de réactions secondaires qui dépendent de la nature du nitroxyde employé. Avec les nitroxydes cycliques comme le TEMPO (Schéma 23), une réaction de dismutation intervient entre radical propageant et nitroxyde, conduisant à des chaînes mortes à insaturation terminale.

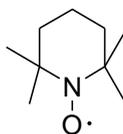


Schéma 23. TEMPO : nitroxyde le plus connu.

Avec le SG1 (Schéma 24), cette réaction est lente et donc négligeable ; en revanche la très grande concentration de radicaux propageants (due à une constante d'équilibre d'activation-désactivation particulièrement élevée) conduit à une prédominance des réactions de terminaison irréversibles et mène à une conversion très limitée en monomère.

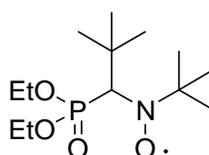


Schéma 24. SG1 : nitroxyde à efficacité améliorée.

L'ATRP fait intervenir un monomère (styrénique, acrylate, méthacrylate...), un amorceur comportant une liaison carbone-halogène activable, un catalyseur composé d'un métal de transition (cuivre, ruthénium...) et un ligand adéquat (ligand azoté). Le mécanisme est représenté sur le Schéma 25.

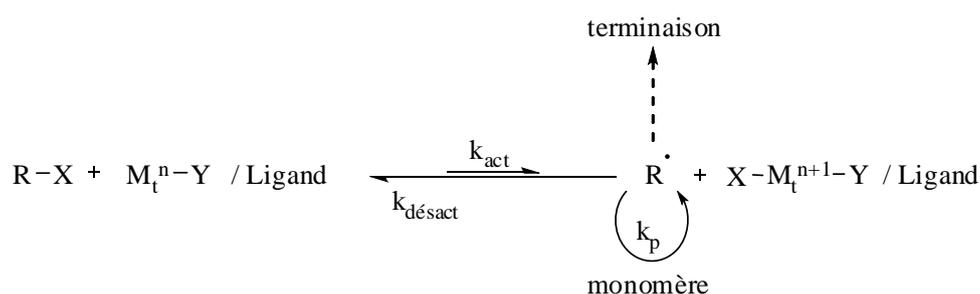


Schéma 25. Mécanisme réactionnel général de l'ATRP.

Les radicaux (espèces actives) sont générés à travers un processus d'oxydoréduction réversible catalysé par un complexe formé à partir d'un métal de transition ($\text{M}_t^n\text{-Y / Ligand}$) qui active la liaison carbone-halogène d'une espèce dormante (R-X). La polymérisation est contrôlée quand une croissance uniforme de toutes les chaînes est obtenue ce qui implique une désactivation rapide vers l'espèce dormante. L'ATRP est une technique de pointe qui a

connu un développement très rapide avec un nombre de publications qui double quasiment chaque année.^{104,105}

Elle permet de réaliser la réaction d'une manière contrôlée et elle peut être utilisée pour obtenir des polymères possédant de grandes masses molaires et de faibles indices de polymolécularité. L'ATRP présente l'avantage de fonctionner à des températures plus basses que la voie NMP et autorise le contrôle d'une très grande variété de monomères.

En dépit de leurs nombreux avantages, aucune de ces techniques de PRC ne paraît s'appliquer parfaitement aux copolymères que nous souhaitons synthétiser. Le procédé RAFT fait apparaître un manque de contrôle avec la polymérisation des monomères de la famille des méthacrylates. La méthode ATRP possède l'inconvénient de laisser la présence de résidus métalliques dans le polymère et étant donné l'utilisation d'un acide de Lewis comme amorceur de la réaction de polymérisation, la présence d'amines (bases de Lewis), comme ligand dans les complexes organométalliques, dans le copolymère est à éviter. De plus, afin d'éviter toute détérioration des oligomères Poly(GMA-co-BA) lors de l'étape de dévolatilisation, il est indispensable d'arrêter la réaction à des taux de conversion élevés. Dans ces conditions, l'ATRP ne permettrait pas d'obtenir des copolymères avec des masses molaires suffisamment faibles et donc d'avoir une viscosité optimum pour l'application envisagée.

2.2. Méthodes de synthèses sélectionnées et méthodes de caractérisation

Nous avons donc choisi de synthétiser nos copolymères Poly(GMA-co-BA) (Schéma 26) par polymérisation radicalaire « classique » en solution, soit par voie thermique soit par voie photochimique.

¹⁰⁴ De La Fuente, J. L.; Canamero, P. F.; Fernandez-Garcia, M., Synthesis and characterization of glycidyl methacrylate/butyl acrylate copolymers obtained at a low temperature by atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, (6), 1807-16.

¹⁰⁵ Otazaghine, B.; Boyer, C.; Robin, J. J.; Boutevin, B., Synthesis of telechelic oligomers by atom transfer radical polymerization: A study of acrylate monomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, (11), 2377-94.

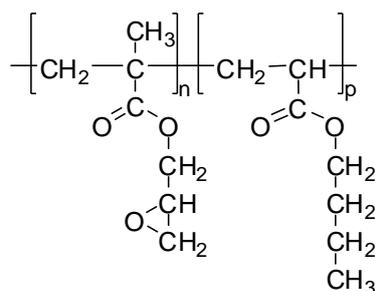


Schéma 26. Structure des copolymères Poly(GMA-co-BA) synthétisés.

La voie photochimique présente l'avantage de créer une quantité importante de radicaux libres et cela à de faibles températures. La source lumineuse utilisée, une Rayonet équipée de lampes émettant à 350 nm, permet, de plus, de pouvoir travailler sur des petites quantités, avec plusieurs petits tubes qui sont placés dans le carrousel de l'appareil (possibilité de réaliser plusieurs réactions en même temps) ; mais aussi sur des quantités beaucoup plus importantes grâce à l'utilisation d'un réacteur photochimique de grande capacité (1L).

Les principales méthodes de caractérisation utilisées sont la RMN et la CES. La RMN ^1H permet de déterminer les taux de conversion ainsi que les teneurs en GMA dans les oligomères obtenus (les méthodes de calculs sont décrites dans le Chapitre 4, p 200-205). La CES est une méthode rapide et facile permettant de visualiser la distribution des masses molaires, grâce à des prélèvements de quelques milligrammes du milieu réactionnel. Nous avons utilisé une chaîne équipée de colonnes linéaires et d'une colonne pour faibles masses. Le détecteur utilisé est un réfractomètre différentiel (RI).

Il faut cependant reconnaître les limites de cette technique d'analyse : les masses molaires obtenues sont des masses molaires apparentes, prenant mal en compte les compositions diverses des copolymères, ainsi que l'influence de l'architecture moléculaire. De plus, comparer les échantillons en se basant uniquement sur les \overline{M}_n et \overline{M}_w se révèle difficile lorsque le signal est multimodal. Dans le souci de ne perdre aucune information, nous avons fait le choix de montrer au lecteur tous les chromatogrammes des copolymères obtenus.

Les essais de dégazage réalisés à Astrium-ST se font par analyses ATG en faisant subir à l'échantillon (quelques milligrammes placés dans une nacelle) une rampe en température de $0,2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de l'ambiante jusqu'à 150°C , le tout sous une pression de 2 Pa. Les essais suivant la norme ESA ont été réalisés au Centre de Recherche de Seibersdorf (Autriche) sur des échantillons de matériaux composites préparés avec les différentes résines sélectionnées (teneur en résine : 30-35% de la masse totale).

2.3. Choix de la composition en GMA

Les premières synthèses par voie photochimique ont été réalisées sur de petites quantités : dans des tubes (contenance environ 9 mL) que l'on place dans le carrousel de la Rayonet.

Plusieurs essais ont été effectués en faisant varier la fraction molaire de GMA : $f_{\text{GMA}} = 0,5$, 0,43 et 0,33. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 22 (F_{GMA} représente la fraction molaire de GMA dans le copolymère). Pour ces trois synthèses, les taux de conversion sont compris entre 60 et 65%.

Echantillon	f_{GMA}	F_{GMA}	T_g (°C)
CopoP01	0,5	0,66	12,2
CopoP02	0,43	0,58	-1,8
CopoP03	0,33	0,56	-9,7

Tableau 22. Caractéristiques des copolymères obtenus par voie photochimique (2h Rayonet et 0,25% en masse d'amorceur) en faisant varier la fraction molaire de GMA.

Plus la teneur en GMA dans le copolymère est importante, plus ce dernier a une T_g élevée. Afin d'obtenir des copolymères dont la viscosité est suffisamment faible pour être compatible avec le procédé d'imprégnation, mais dont la teneur en GMA reste assez élevée pour permettre une réactivité suffisante, nous avons choisi de synthétiser des copolymères à partir d'un mélange réactionnel possédant une fraction molaire en GMA de $f_{\text{GMA}} = 0,43$.

Les copolymères statistiques qui se forment n'ont généralement pas la même composition que celle du milieu réactionnel. Les rapports de réactivité des différents monomères permettent de connaître, grâce à l'équation de Mayo-Lewis¹⁰⁶, la composition instantanée du copolymère qui se forme en fonction de la composition du milieu réactionnel. Le diagramme de composition des copolymères statistiques Poly(GMA-co-BA) obtenus par voie radicalaire est présenté Figure 61.

¹⁰⁶ Mayo, F. R.; Lewis, F. M., Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *Journal of the American Chemical Society* **1944**, 66, 1594-1601.

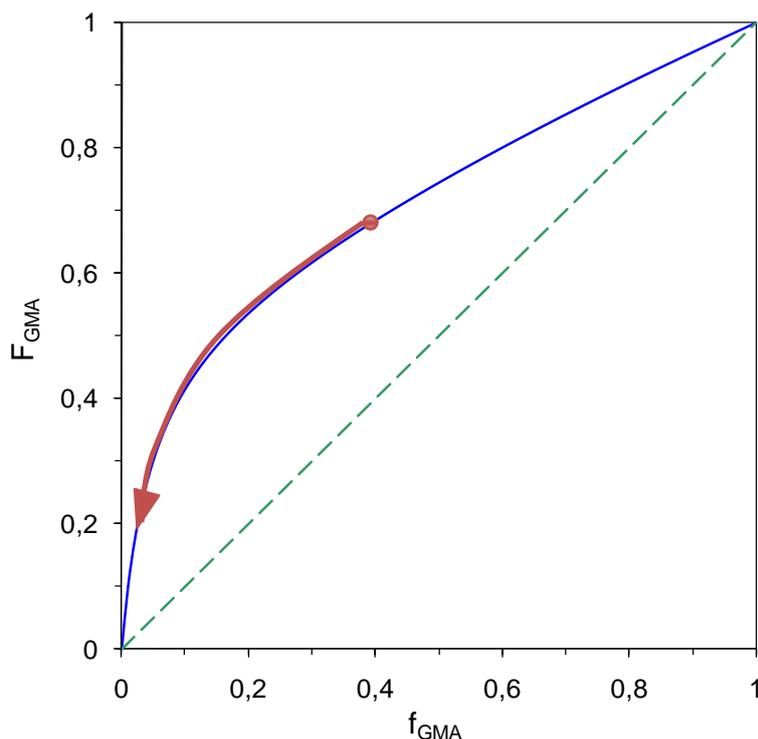


Figure 61. Dérive de composition du Poly(GMA-co-BA) obtenu par voie radicalaire.

Dans notre cas la teneur en GMA dans le copolymère est donc plus importante que celle du milieu réactionnel ($r_1 = 0,12$ et $r_2 = 2,15$ avec BA monomère 1 et GMA monomère 2).¹⁰⁷

Du fait de la dérive de composition, les premières chaînes formées seront plus riches en GMA que les dernières, sans que cela n'entrave le processus de rigidification des composites.

3. SYNTHÈSES PAR VOIE THERMIQUE

Les copolymères Poly(GMA-co-BA) sont synthétisés par polymérisation radicalaire en solution, en utilisant un amorceur thermique.

La polymérisation en solution est essentiellement utilisée avec les processus en chaîne et n'est considérée comme telle que si le polymère est soluble dans le solvant.

Le système initial est constitué par les monomères, l'amorceur et le solvant. Le solvant utilisé ici joue le rôle d'un diluant inerte (aux phénomènes de transfert radicalaire près) qui, en diminuant la viscosité du milieu réactionnel, permet l'agitation dans le réacteur jusqu'à la transformation totale du monomère en polymère. En tant que diluant, il permet aussi de

¹⁰⁷ Dhal, P. K.; Ramakrishna, M. S.; Babu, G. N., Copolymerization of glycidyl methacrylate with alkyl acrylate monomers. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1982**, 20, (6), 1581-5.

ralentir certaines polymérisations qu'il serait difficile de contrôler en raison de la très grande réactivité des centres actifs.

En fin de polymérisation, le polymère est généralement récupéré à partir de la solution par précipitation dans un non solvant miscible avec le solvant.

Parmi les avantages de la polymérisation en solution figurent l'homogénéité du milieu réactionnel et sa faible viscosité qui permettent une agitation aisée. Dans le cas des systèmes très réactifs, cela autorise le contrôle de la température dans le réacteur et l'avancement de la polymérisation jusqu'à conversion totale car les centres actifs restent accessibles au monomère. Le polymère récupéré par précipitation dans un non-solvant, est généralement très pur car les oligomères et autres impuretés restent en solution et sont donc séparés.

3.2. Influence de la quantité et de la nature de l'amorceur

Le point essentiel de l'analyse cinétique de la polymérisation en chaîne, soumise à une terminaison bimoléculaire, est que la vitesse instantanée de polymérisation est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en amorceur (Équation 13).

$$v = k[A]^{1/2}[M]$$

Équation 13.

En raison des variations importantes des caractéristiques du milieu réactionnel (composition, viscosité,...) et de l'extrême fugacité des radicaux, un paramètre tel que $[M_n^*]$ peut connaître des variations importantes entre le début et la fin de la polymérisation ; $[M_n^*]$ ne peut être considéré comme étant constant que pendant de courts intervalles de temps, de sorte que les grandeurs cinétiques établies (longueur de chaîne cinétique) n'ont de sens qu'à un instant donné.

En l'absence de réactions de transfert, la longueur de chaîne cinétique (λ) est définie comme étant le nombre de molécules de monomères consommées à partir d'un centre actif initial RM^* . λ est donc égal au rapport de la vitesse de consommation de monomère (v_p) sur la vitesse d'amorçage (v_a) (Équation 14).

$$\lambda = \frac{v_p}{v_a} = \frac{k_p}{(2fk_d k_t)^{1/2}} \frac{[M]}{[A]^{1/2}}$$

Équation 14.

Il apparaît que, plus l'amorçage est lent (d'autant plus lent que la constante de vitesse k_d est faible et que la concentration en amorceur $[A]$ est basse), plus la longueur moyenne de chaîne est grande et donc plus la masse molaire moyenne du polymère est élevée.

Grâce à ces expressions cinétiques, on peut exprimer l'effet des différentes variables sur les masses molaires et leur distribution ; il est aussi possible de se servir de ces équations pour ajuster la composition du milieu réactionnel et les conditions de la polymérisation et ainsi obtenir les dimensions moléculaires souhaitées.

Les premières synthèses ont été réalisées avec l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur thermique et à environ 70°C dans l'acétate d'éthyle (AcOEt). La concentration totale en monomères (BA et GMA) dans les conditions initiales était de 20% en masse. La fraction molaire de méthacrylate de glycidyle dans le milieu réactionnel était de $f_{GMA} = 0,43$. Les copolymères ont été réprécipités dans du méthanol à $T = 5^\circ\text{C}$, à partir d'une solution de produit de réaction à 200 g.L^{-1} dans l'AcOEt.

Tout d'abord nous avons voulu regarder l'influence de la quantité d'amorceur sur la masse des copolymères. Des synthèses ont donc été réalisées avec 0,45, 1, 3, 6 et 9% en masse d'amorceur AIBN (par rapport à la totalité du mélange réactionnel, solvant compris). Les caractéristiques des copolymères obtenus sont rassemblées dans le Tableau 23. Le Tableau 24 regroupe les chromatogrammes de ces différents copolymères.

Echantillon	Amorceur (% massique)	Rdt (%)	F_{GMA}	T_g ($^\circ\text{C}$)	ATG*
CopoT01	0,45	48	0,52	11	-0,44%
CopoT02	1	56	0,52	-1	-0,79%
CopoT03	3	73	0,41	-31	-19%
CopoT04	6	35	0,56	6,5	-0,99%
CopoT05	9	30	0,57	9,6	-0,72%

*Méthode Astrium : 6h à température ambiante puis rampe en température de $0,2^\circ\text{C.min}^{-1}$ jusqu'à 150°C , le tout sous une pression de 2 Pa.

Tableau 23. Caractéristiques des copolymères obtenus par voie thermique (24h à 70°C dans l'AcOEt, $f_{GMA} = 0,43$, réprécipitation dans du méthanol à $T = 5^\circ\text{C}$) en faisant varier la quantité d'amorceur.

Il est important de noter les gros écarts sur les valeurs des rendements obtenus après réprécipitation. Les rendements sont compris entre 30 et 73%. Il est donc très difficile de prévoir quelle quantité de copolymère sera obtenue après chaque synthèse.

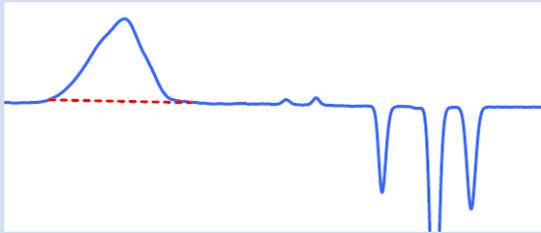
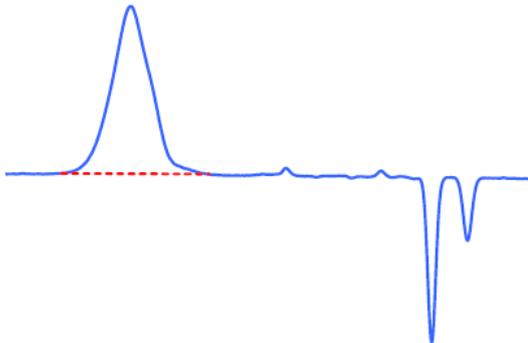
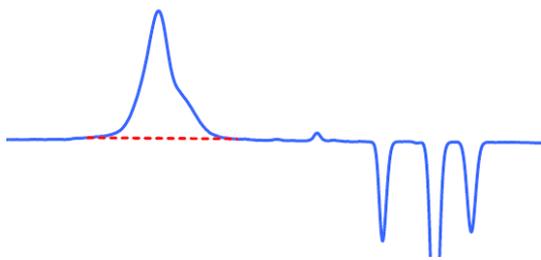
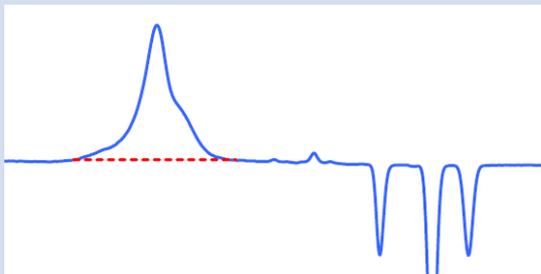
Echantillon	Pic CES	M_n	M_w	IP
CopoT01	 (M_p 47390)	50630	110190	2,2
CopoT02	 (M_p 42100)	28540	47890	1,7
CopoT03	 Epaulement faibles masses (M_p 18370)	7110	22420	3,2
CopoT04	 Epaulement faibles masses (M_p 15740)	12570	19720	1,6
CopoT05	 Multimodal (M_p 15260)	12410	24240	1,9

Tableau 24. Caractéristiques des chromatogrammes obtenus pour les copolymères synthétisés par voie thermique (24h à 70°C dans l'AcOEt, $f_{GMA} = 0,43$, réprécipitation dans du méthanol à $T = 5^\circ C$) en faisant varier la quantité d'amorceur.

Le CopoT01 obtenu avec 0,45% d'AIBN possède les masses les plus élevées. En passant à 1% d'amorceur, le \overline{M}_n est presque diminué de moitié (il passe de 50600 à 28500). A 3% d'amorceur le \overline{M}_n est le plus faible mais cet échantillon est le plus polymoléculaire (IP=3,15). Avec 6 et 9% d'AIBN les masses obtenues sont équivalentes ($\overline{M}_n \sim 12500$). Mais tous les échantillons obtenus ont des masses molaires très élevées, et sont très visqueux à température ambiante.

Le point d'ébullition relativement bas de l'acétate d'éthyle (77°C) limite le domaine de température sur lequel on peut intervenir pour augmenter la vitesse de décomposition de l'amorceur thermique AIBN.

C'est pourquoi de nouvelles synthèses ont été réalisées dans l'acétate de butyle (AcOBu), lequel a un point d'ébullition à 125°C. Cela permet donc d'augmenter la température de réaction de plusieurs dizaines de degrés et donc de pouvoir jouer sur la vitesse de décomposition de l'amorceur (Tableau 25).

Amorceur	Constante de vitesse (h^{-1})					ΔE_a (kJ.mol ⁻¹)
	50°C	70°C	80°C	85°C	100°C	
AIBN	0,0072	0,12	0,44			128,7
POB		0,053		0,32	1,75	125,4

Tableau 25. Vitesses de décomposition thermique du peroxyde de benzoyle (POB) et du composé azoïque (AIBN) en solution dans le toluène.

Les rendements obtenus sont vraiment très faibles ($\leq 30\%$) (Tableau 26). De plus, les synthèses réalisées à 90 et 100°C ne permettent pas de diminuer suffisamment les masses molaires (Tableau 27).

Echantillon	T (°C)	Rdt (%)	F _{GMA}	T _g (°C)
CopoT06	75	30	0,56	2,4
CopoT07	90	15	0,60	12
CopoT08	100	14	0,61	10

Tableau 26. Caractéristiques des copolymères obtenus par voie thermique (24h dans l'AcOBu, $f_{GMA} = 0,43$, 6% AIBN et réprécipitation dans du méthanol à T = 5°C) en faisant varier la température de réaction.

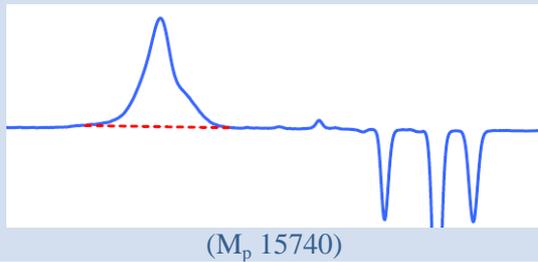
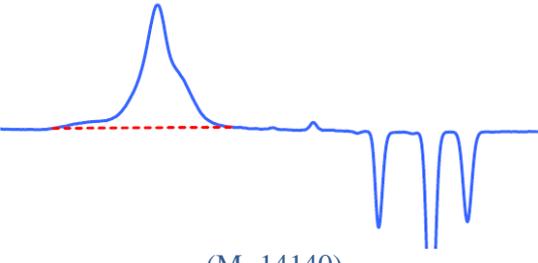
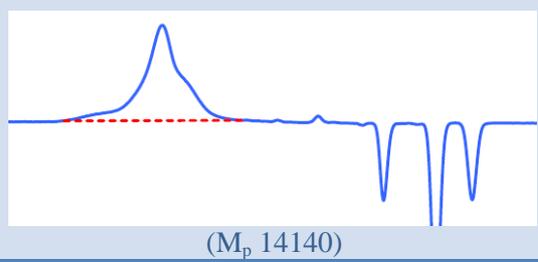
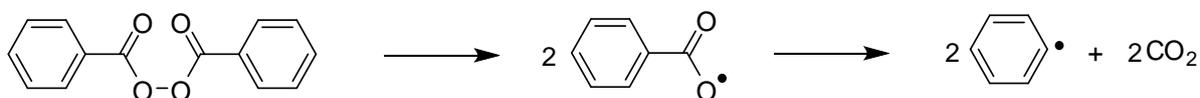
Echantillon	Pic CES	M_n	M_w	IP
CopoT06	 (M_p 15740)	13450	22310	1,7
CopoT07	 (M_p 14140)	11840	28450	2,4
CopoT08	 (M_p 14140)	12070	28890	2,4

Tableau 27. Caractéristiques des chromatogrammes des copolymères synthésés par voie thermique (24h dans l'AcOBu, $f_{GMA} = 0,43$, 6% AIBN et reprécipitation dans du méthanol à $T = 5^\circ\text{C}$) en faisant varier la température de réaction (75, 90 ou 100°C).

Des synthèses ont également été réalisées avec comme amorceur thermique le peroxyde de benzoyle (Schéma 27) qui peut être utilisé à plus haute température que l'AIBN (Tableau 25).



Peroxyde de benzoyle (POB)

Schéma 27. Mécanisme de décomposition du POB.

Des réactions ont donc été conduites avec 3% et 6% en masse de POB (dans de l'AcOBu à 100°C , reprécipitation dans du méthanol à $T = 5^\circ\text{C}$), mais les copolymères obtenus sont encore solides à température ambiante. L'augmentation de la quantité de POB n'a pas permis de diminuer les masses molaires de manière significative ($\bar{M}_n > 11000$).

C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser des agents de transfert.

3.3. Réactions de transfert appliquées au contrôle de la polymérisation

Le moyen le plus élémentaire de contrôler la masse molaire en polymérisation radicalaire, sans cependant passer par un processus de type radicalaire contrôlé, est d'opérer en présence d'un agent de transfert. La masse molaire d'un échantillon est donnée par l'expression de Mayo¹⁰⁸ (Équation 15 où $C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p}$ et AT représente l'agent de transfert).

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_{n.o}} + C_{tr} \frac{[AT]}{[M]}$$

Équation 15.

Les processus de transfert les plus connus sont ceux procédant par transfert d'un atome ou d'un groupe. Une telle réaction de transfert (celle ayant lieu par exemple en présence d'un mercaptan) intervient par arrachement d'un atome par le radical en croissance et formation sur un substrat d'un autre radical prêt à amorcer la polymérisation d'une nouvelle chaîne. Celle ayant provoqué le transfert d'atome est définitivement désactivée. Ces réactions de transfert sont non seulement utilisées pour réguler la longueur des chaînes, surtout lorsqu'il s'agit d'en préparer de petite taille, mais également pour les fonctionnaliser à une extrémité par l'intermédiaire d'un agent de transfert fonctionnel.

L'ajout d'un agent de transfert monofonctionnel permet de réduire la longueur des chaînes, et en faisant varier la quantité d'agent de transfert on joue sur la masse des copolymères. En choisissant un composé multifonctionnel on peut en plus jouer sur l'architecture moléculaire, et obtenir une structure en étoile conduisant, pour une masse molaire identique, à une viscosité plus faible que la molécule linéaire correspondante.¹⁰⁹

Le premier agent de transfert utilisé est le tétrabromure de carbone CBr₄ dont la constante de transfert est présentée dans le Tableau 28. Le CBr₄ est utilisé avec un rapport $n_{GMA}/n_{CBr_4} = 25$ (soit 0,8% en masse par rapport à la totalité du mélange réactionnel) pour la

¹⁰⁸ Mayo, F. R., Chain transfer in the polymerization of styrene: the reaction of solvents with free radicals. *Journal of the American Chemical Society* **1943**, 65, 2324-9.

¹⁰⁹ Kharchenko, S. B.; Kannan, R. M.; Cernohous, J. J.; Venkataramani, S., Role of Architecture on the Conformation, Rheology, and Orientation Behavior of Linear, Star, and Hyperbranched Polymer Melts. 1. Synthesis and Molecular Characterization. *Macromolecules* **2003**, 36, (2), 399-406.

première synthèse (CopoT09) et $n_{\text{GMA}}/n_{\text{CBr}_4} = 6,2$ (soit 3,2% en masse par rapport à la totalité du mélange réactionnel) pour la deuxième synthèse (CopoT10).

Les synthèses sont réalisées dans l'acétate d'éthyle à environ 70°C avec 1% d'AIBN.

Solvant/Additif	T (°C)	Cs
Méthacrylate de méthyle		
CBr₄	30	0,28±0,06
		0,10±0,01
1-Dodécane-thiol	60	0,7
	70	0,55
	80	0,42

Tableau 28. Constantes de transfert en polymérisation radicalaire.¹¹⁰

Les copolymères sont récupérés par précipitation dans du méthanol à T = 5°C. Les caractéristiques des copolymères obtenus sont présentées dans le Tableau 29 et le Tableau 30.

Echantillon	CBr ₄ (% massique)	Rdt (%)	f _{GMA}	T _g (°C)
CopoT09	0,8	54	0,53	5,6
CopoT10	3,2	39	0,57	7

Tableau 29. Caractéristiques des copolymères obtenus par voie thermique (24h dans l'AcOEt à 70°C, f_{GMA} = 0,43, 1% AIBN et reprécipitation dans du méthanol à T = 5°C) en faisant varier la quantité de CBr₄.

En comparant le CopoT09 avec la même synthèse mais sans agent de transfert (CopoT02), on observe qu'avec 0,8% de CBr₄, cela permet d'obtenir un \overline{M}_n deux fois plus faible (CopoT02 $\overline{M}_n=28540$, CopoT09 $\overline{M}_n=15600$). En multipliant par deux la quantité d'agent de transfert, le \overline{M}_n est encore divisé par deux (CopoT10 $\overline{M}_n=8000$).

L'utilisation du tétrabromure de carbone permet de bien diminuer les masses molaires mais les copolymères obtenus sont encore solides à l'ambiante.

La méthode de précipitation permet de bien purifier le copolymère mais cette méthode ne permet pas de récupérer les composants à faible masse molaire qui eux ne précipitent pas. En durcissant les conditions de reprécipitation (en ajoutant un non solvant tel que l'eau au méthanol et en se plaçant à une température négative T = -10°C), cela permet de précipiter davantage de faibles masses.

¹¹⁰ Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Editors, *Polymer Handbook, Fourth Edition*. 1998, ISBN-13: 978-0471166283, 1920 pp.

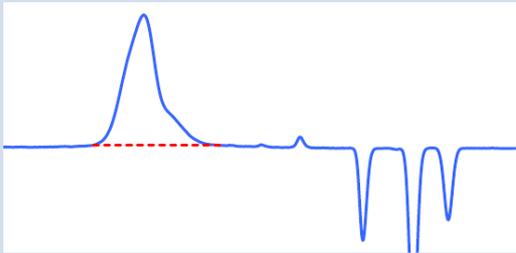
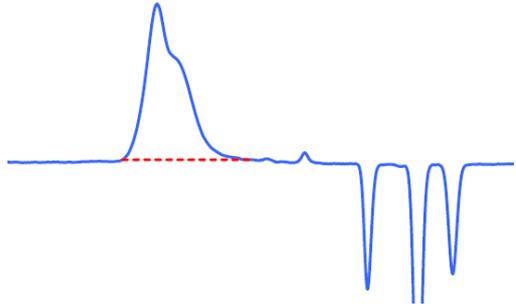
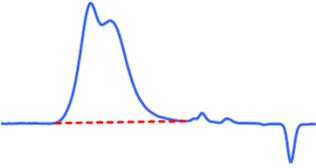
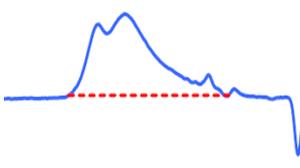
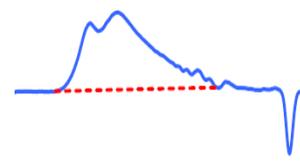
Echantillon	Pic CES	M_n	M_w	IP
CopoT09	 (M_p 18080)	15610	24260	1,6
CopoT10	 (M_p 13510)	7990	12130	1,5

Tableau 30. Caractéristiques des chromatogrammes des copolymères obtenus par voie thermique (24h dans l'AcOEt à 70°C, $f_{GMA} = 0,43$, 1% AIBN et réprécipitation dans du méthanol à $T = 5^\circ C$) en faisant varier la quantité de CBr_4 .

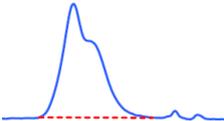
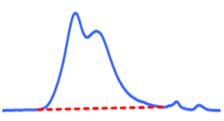
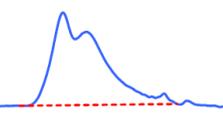
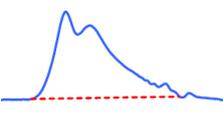
Nous avons donc reproduit la même synthèse que celle du CopoT10, mais en changeant les conditions de réprécipitation (Tableau 31).

	CopoT11_a	CopoT11_b	CopoT11_c
Méthode de reprécipitation	méthanol T = -10°C 40mL milieu réactionnel (37,82g)	méthanol/eau (90/10) T = -10°C 25mL milieu réactionnel (23,75g)	méthanol/eau (80/20) T = -10°C 30mL milieu réactionnel (28g)
Quantité obtenue (g)	3,5	3,9	5,5
Rendement (%)	46	82	98
F_{GMA}	0,56	0,47	0,46
T_g (°C)	1	-15	-20
Viscosité (Pa.s) à 60°C	2435	103	51
ATG* (%)	-3,22	-7,50	-9,86
Pic CES			
	(M _p 10780)	(M _p 4120)	(M _p 4170)
M_n	5650	2320	2170
M_w	8920	5960	5680
IP	1,6	2,6	2,6

*Méthode Astrium : 6h à température ambiante puis rampe en température de 0,2°C.min⁻¹ jusqu'à 150°C, le tout sous une pression de 2 Pa.

Tableau 31. Caractéristiques des copolymères obtenus par voie thermique (24h dans l'AcOEt à 70°C, f_{GMA} = 0,43, 1% AIBN et 3,2% CBr₄) en faisant varier les conditions de reprécipitation.

D'autres essais ont également été réalisés avec un rapport n_{GMA}/n_{CBr₄} = 8,29 (soit 2,4g pour 100g de mélange réactionnel) (Tableau 32).

	CopoT12_a	CopoT12_b	CopoT12_c	CopoT12_d
Méthode de reprecipitation	méthanol T = -10°C 45mL milieu réactionnel (42,8g)	méthanol/eau (95/05) T = -10°C 35mL milieu réactionnel (33,25g)	méthanol/eau (90/10) T = -10°C 30mL milieu réactionnel (28,5g)	méthanol/eau (80/20) T = -10°C 50mL milieu réactionnel (47,5g)
Quantité obtenue (g)	4	4,3	3,7	8,2
Rendement (%)	47	65	65	86
F_{GMA}	0,54	0,50	0,48	0,46
T_g (°C)	1	-0,5	-10	-18
Viscosité (Pa.s) à 60°C	2153	533	252	92
ATG* (%)	-2,57	-3,45	-4,39	-6,57
Pic CES				
	(M _p 11970)	(M _p 11620)	(M _p 12530)	(M _p 11620)
M_n	6790	5370	3230	2670
M_w	10950	9770	8580	7710
IP	1,6	1,8	2,7	2,9

*Méthode Astrium : 6h à température ambiante puis rampe en température de 0,2°C.min⁻¹ jusqu'à 150°C, le tout sous une pression de 2 Pa.

Tableau 32. Caractéristiques des copolymères obtenus par voie thermique (24h dans l'AcOEt à 70°C, f_{GMA} = 0,43, 1% AIBN et 2,4% CBr₄) en faisant varier les conditions de reprecipitation.

Plus les conditions de reprecipitation sont durcies (en abaissant la température et en ajoutant de l'eau au méthanol), plus la proportion de faibles masses dans le copolymère sera importante comme l'illustre le chromatogramme de la Figure 62 (la partie de la distribution à droite de la ligne pointillée rouge représente la proportion de faibles masses). Il faut donc jouer sur les conditions de reprecipitation pour obtenir des copolymères avec des masses suffisamment faibles mais qui ne dégazent pas.

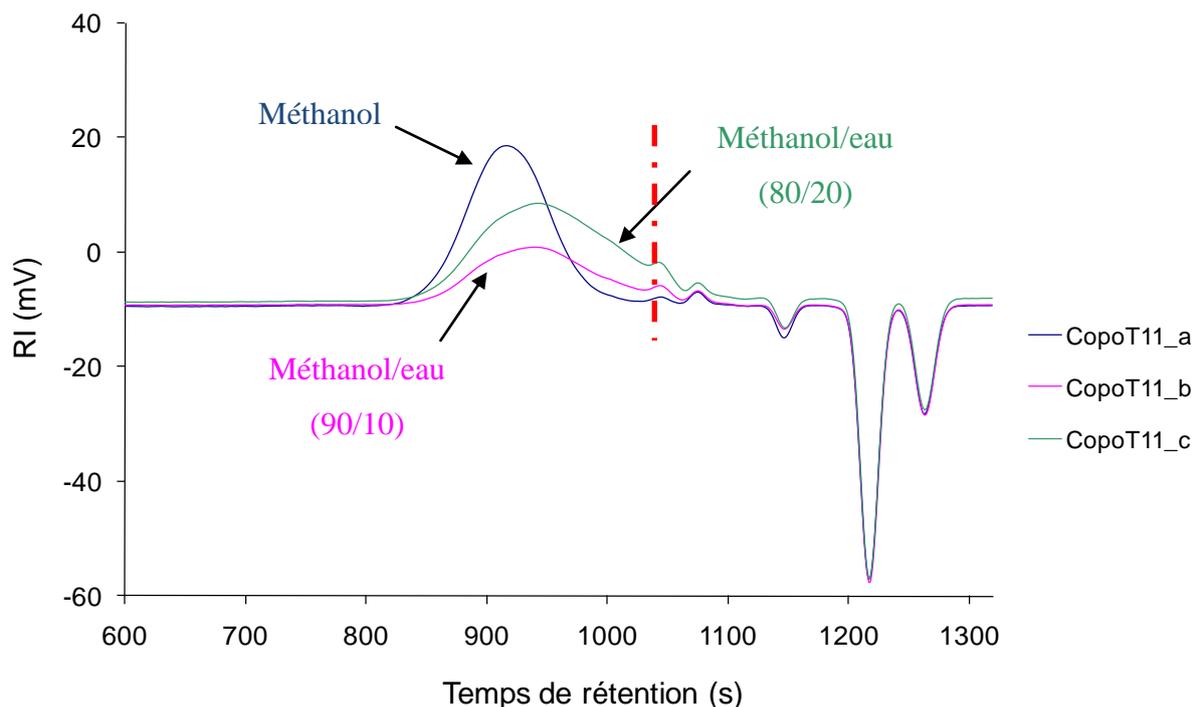


Figure 62. Chromatogramme d'exclusion stérique montrant, en fonction des conditions de reprécipitation, la proportion de faibles masses présentes dans le copolymère.

Pour l'ensemble des copolymères étudiés, le profil rhéologique en fonction de la température est semblable.

Il est intéressant de comparer les viscosités de copolymères issus de la même synthèse mais obtenus avec une méthode de reprécipitation différente (Figure 63). Notamment avec le CopoT11 : CopoT11_a reprécipité dans du méthanol seul, CopoT11_b dans un mélange méthanol/eau en proportion 90/10 et CopoT11_c dans un mélange 80/20 ($T = -10^{\circ}\text{C}$ pour toutes les reprécipitations).

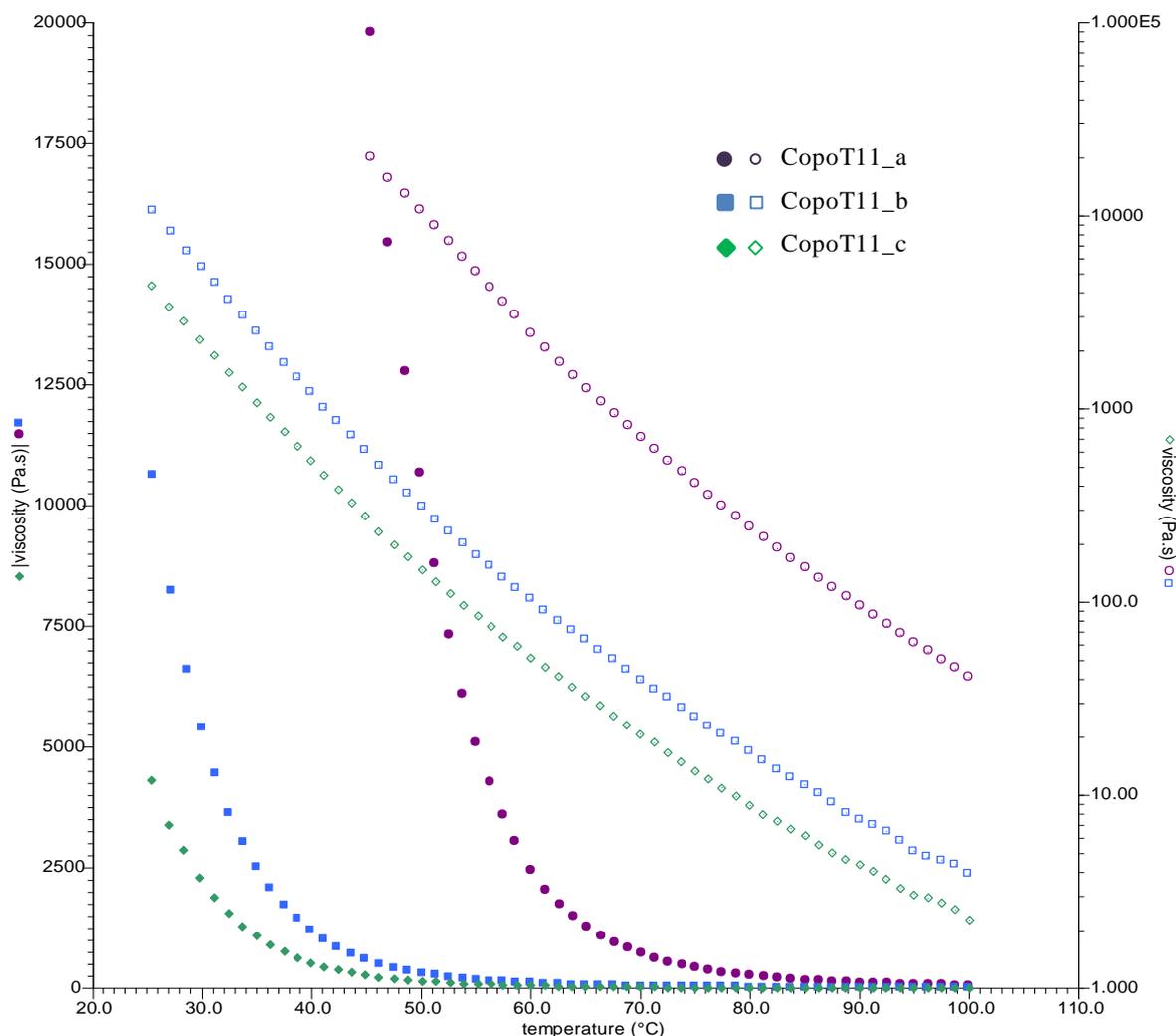


Figure 63. Courbes de viscosité en fonction de la température pour les CopoT11_a, b et c, reprécipités dans du méthanol seul, dans un mélange méthanol / eau (90/10) et dans un mélange méthanol / eau (80/20) respectivement.

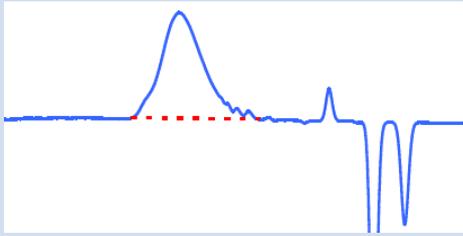
La présence d'eau (excellent précipitant) favorise la précipitation des faibles masses : plus la quantité d'eau présente dans le milieu de reprécipitation est élevée, plus la quantité de faibles masses reprécipitées sera importante et plus la viscosité du copolymère obtenu va être faible.

Les essais de dégazage montrent que plus la présence d'eau dans le milieu de reprécipitation est importante (ce qui va favoriser la reprécipitation des plus faibles masses), plus la perte de masse sera importante mais les valeurs obtenues pour les CopoT11 et CopoT12 ($-2,27\% < \text{taux de dégazage} < -9,86\%$) restent acceptables en comparaison avec

celles obtenues pour les résines SU-8 et PBE (rampe jusqu'à 150°C sous 2 Pa ; SU-8 = -8%, PBE = -3,5%).

Les copolymères ayant été re-précipités dans un mélange méthanol/eau, sont « pégueux » à l'ambiante.

Ensuite un deuxième agent de transfert a été utilisé : le 1-Dodécane-thiol. Le copolymère obtenu (CopoT13) est présenté dans le Tableau 33.

CopoT13	
Méthode de re-précipitation	méthanol/eau (90/10) T = -10°C
Rendement (%)	69
F_{GMA}	51
T_g (°C)	-38
Viscosité (Pa.s) à 60°C	4,3
ATG* (%)	-4,17
Pic CES	
M_n	2000
M_w	3170
IP	1,6

*Méthode Astrium : 6h à température ambiante puis rampe en température de 0,2°C.min⁻¹ jusqu'à 150°C, le tout sous une pression de 2 Pa.

Tableau 33. Caractéristiques du copolymère obtenu par voie thermique en utilisant le 1-dodécane-thiol comme agent de transfert (24h dans l'AcOEt à 70°C, f_{GMA} = 0,43, 1% AIBN et 2,4% C₁₂H₂₅SH).

Ce dernier copolymère obtenu par voie thermique en présence d'agent de transfert (1-dodécane-thiol) semble être tout à fait intéressant pour l'application : $\overline{M}_n = 2000$ et il possède une viscosité de 4 Pa.s à 60°C. Son taux de dégazage, d'environ 4%, est de plus très satisfaisant.

3.4. Bilan des synthèses par voie thermique

De nombreuses synthèses ont été réalisées par voie thermique en faisant varier la nature et la quantité d'amorceur, le solvant, la présence ou non d'agent de transfert et la nature et la quantité d'agent de transfert. L'étape de reprecipitation est destinée à éliminer les molécules de plus faibles masses présentes dans la distribution issue de la synthèse.

En général, les copolymères reprecipités dans du méthanol à 5°C (CopoT01 à T10) possèdent des masses molaires trop élevées ($7100 < \overline{M}_n < 50600$), ils sont solides à température ambiante (sauf le CopoT03) et beaucoup trop visqueux à 60°C.

C'est pourquoi nous avons ensuite réalisé des reprecipitations dans des conditions plus sévères pour obtenir davantage de faibles masses : à $T = -10^\circ\text{C}$ dans du méthanol seul et dans des mélanges méthanol/eau. Ces conditions de reprecipitation permettent de bien réduire les masses molaires des copolymères (CopoT11 et CopoT12) : $2100 < \overline{M}_n < 6800$.

Un copolymère obtenu par voie thermique (CopoT13) en présence d'agent de transfert (1-dodécane-thiol) semble être tout à fait intéressant : $\overline{M}_n = 2000$ et possède une viscosité de 4 Pa.s à 60°C.

La voie thermique présente plusieurs inconvénients : durée de la synthèse (24h), à laquelle il faut ajouter l'étape de reprecipitation, et le rendement final est très faible.

4. SYNTHÈSES PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE

Les copolymères Poly(GMA-co-BA) sont synthétisés par polymérisation radicalaire en solution, en utilisant un amorceur photochimique.

La méthode de reprecipitation, utilisée lors des synthèses par voie thermique, permet certes d'avoir des copolymères purs mais cette méthode se révèle longue et difficile à mettre en œuvre pour de grandes quantités de mélange réactionnel. C'est pourquoi nous avons choisi de dévolatiliser les oligomères en les plaçant sous vide et à une température contrôlée.

4.1. Essais préliminaires

4.1.1. Synthèses

Les polymérisations par voie photochimique sont réalisées en solution dans l'AcOEt (monomères à 20% en masse) en utilisant un réacteur photochimique ($\lambda = 350$ nm). Le photo-amorceur utilisé est la 2-hydroxy-2-méthylpropiophenone (Darocur 1173, Ciba).

L'efficacité d'un photo-amorceur réside essentiellement dans sa capacité à promouvoir un état excité T_1 relativement stable sous l'effet de l'énergie lumineuse. Pour cette raison, les dérivés carbonyle aromatiques sont très souvent utilisés dans les formulations photopolymérisables.

Le Darocur 1173 appartient à la famille des hydroxy-alkylphénones. Sous l'action d'un rayonnement UV, la molécule se scinde en deux par clivage homolytique (type I) comme indiqué sur le Schéma 28. Le rendement quantique est proche de l'unité.¹¹¹

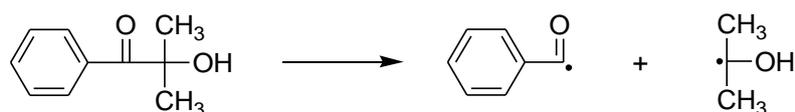


Schéma 28. Mécanisme de décomposition du Darocur 1173.

Le mécanisme de réaction est présenté sur le Schéma 29 (étape d'amorçage et de propagation). Les composés obtenus après les différents modes de terminaison sont présentés sur le Schéma 30.

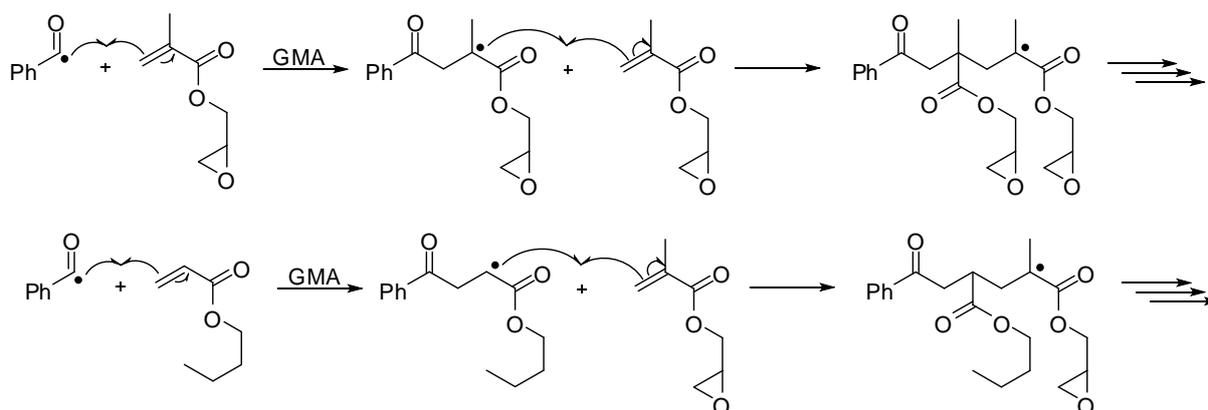


Schéma 29. Mécanismes de la réaction d'amorçage et de propagation.

¹¹¹ Dietlin, C.; Lalevee, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P., *et al.*, Reactivity and efficiency of difunctional radical photoinitiators. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 107, (1), 246-52.

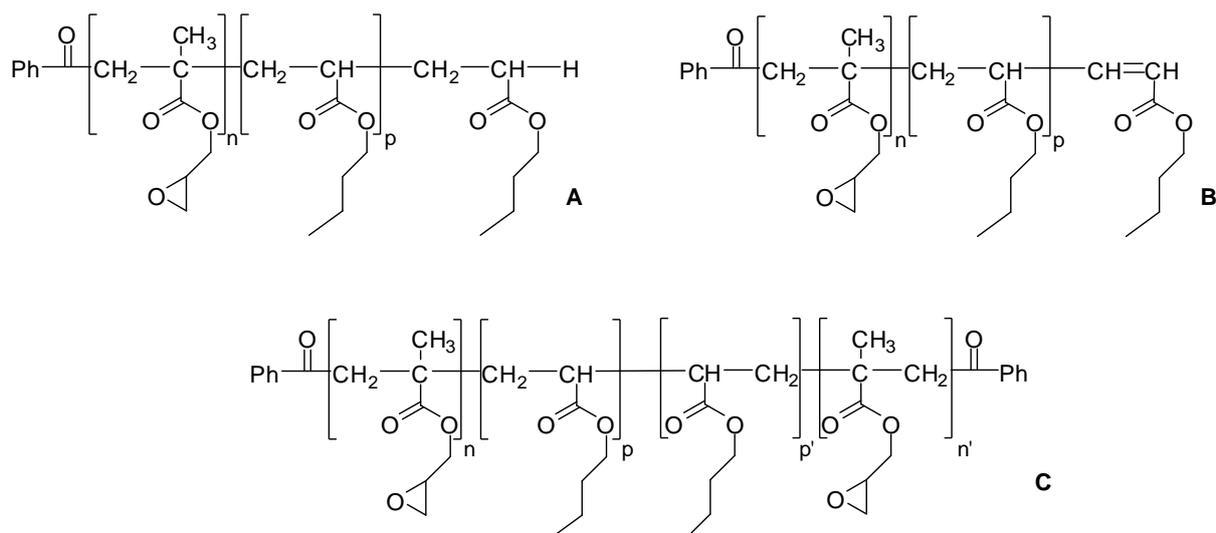


Schéma 30. Composés obtenus après les réactions de terminaison possibles : A par arrachement d'hydrogène, B par dismutation et C par combinaison.

Des essais ont été réalisés en augmentant la quantité de photo-amorceur : en passant de 0,25% (pour les CopoP01 à P03, Tableau 22) à 1% et 2% en masse par rapport à la totalité du mélange réactionnel (Tableau 34 et Tableau 35). Les taux de conversion sont supérieurs à 90%.

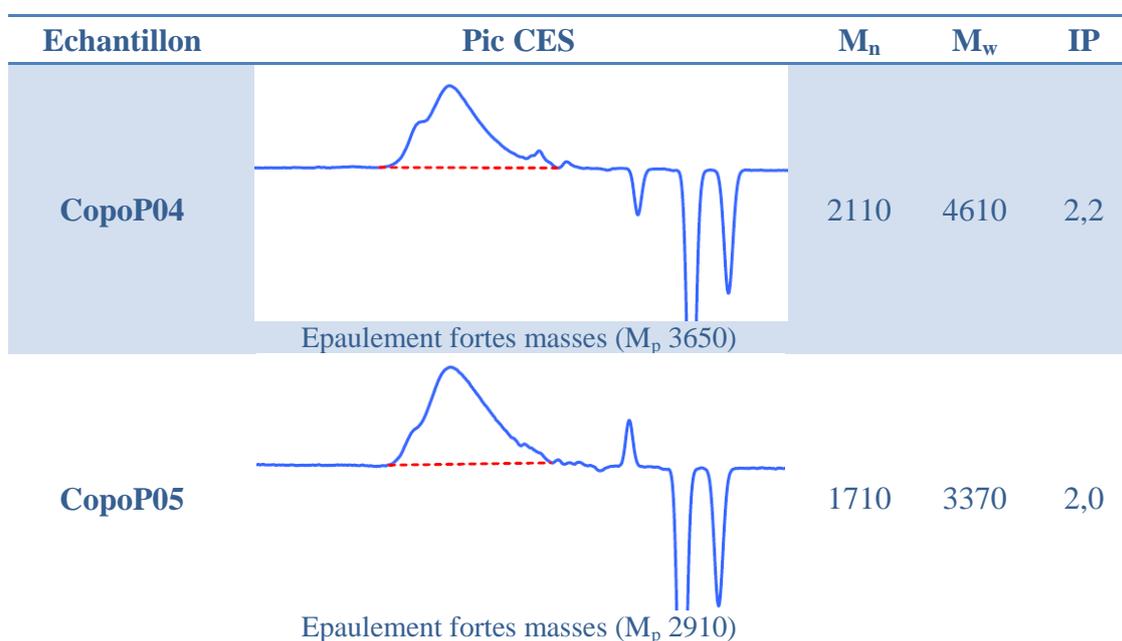


Tableau 34. Caractéristiques des chromatogrammes obtenus pour les copolymères synthétisés par voie photochimique (2h Rayonet, $f_{GMA} = 0,43$) en faisant varier la quantité d'amorceur.

Le CopoP04 a une masse comprise entre 2100 et 4600 et possède un taux de dégazage relativement faible d'environ 5%, mais avec une viscosité de 27 Pa.s à 60°C.

Le CopoP05 possède quant à lui une viscosité de 6 Pa.s à 60°C qui est tout à fait compatible avec un procédé d'imprégnation. Son taux de dégazage est cependant un peu trop élevé.

Echantillon	f_{GMA}	Amorceur (% massique)	F_{GMA}	T_g (°C)	ATG*	Viscosité à 60°C
CopoP04	0,43	1	0,52	-25,6	-5,24%	27
CopoP05	0,43	2	0,48	-22	-9,16%	6,3

*Méthode Astrium : 6h à température ambiante puis rampe en température de 0,2°C.min⁻¹ jusqu'à 150°C, le tout sous une pression de 2 Pa.

Tableau 35. Caractéristiques des copolymères obtenus par voie photochimique (2h Rayonet) en faisant varier la quantité d'amorceur.

Le fait d'arrêter la réaction à des taux élevés de conversion, la forte teneur en amorceur, ainsi que les possibles phénomènes de transfert au polymère (Schéma 31) sont autant de facteurs qui peuvent expliquer la multimodalité des chromatogrammes obtenus.

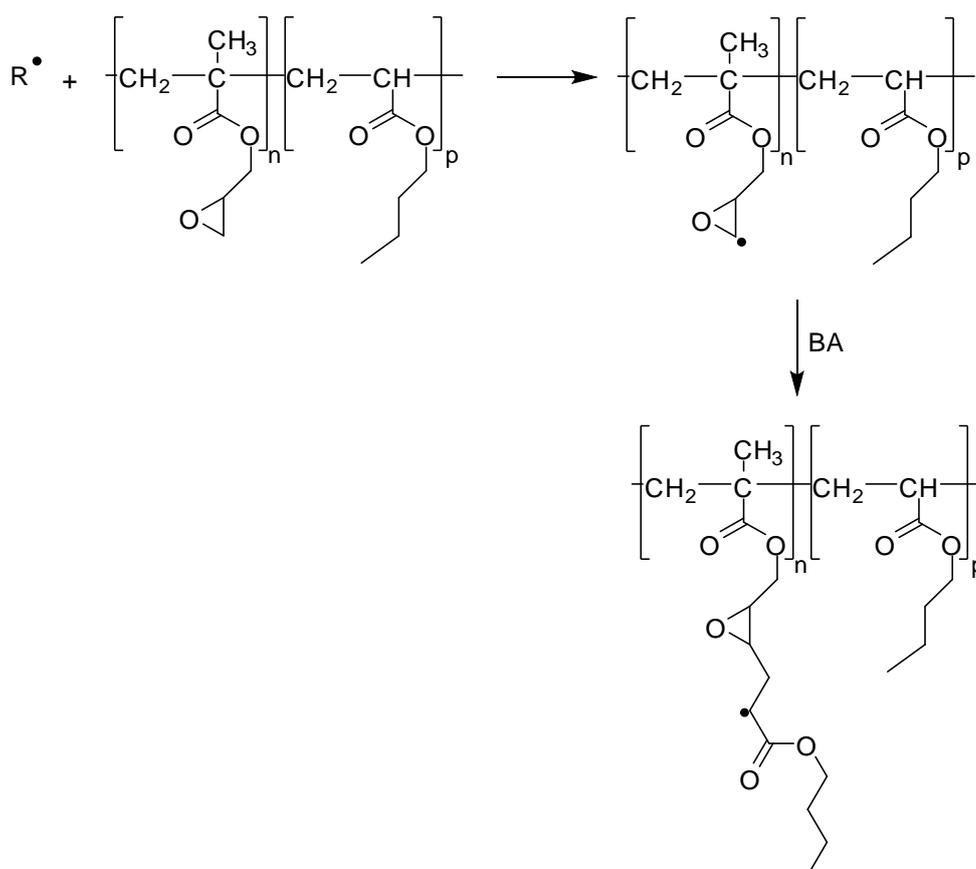


Schéma 31. Réaction de transfert au polymère pouvant se traduire par l'obtention de chromatogrammes multimodaux.

La voie photochimique apparaît donc comme très prometteuse pour la synthèse de copolymères à faibles masses molaires avec une faible teneur en composés volatils.

Nous avons donc choisi de continuer les essais en changeant d'échelle et en réalisant les synthèses dans un réacteur d'1L.

4.1.2. Suivi de la cinétique de polymérisation par spectroscopie IR

Afin de contrôler la réactivité des copolymères synthétisés, des suivis cinétiques de polymérisation par spectroscopie infrarouge ont été réalisés. Pour suivre la polymérisation, la formulation réactive est étalée sur un face NaCl, puis celle-ci est placée sous une source de lumière visible (projecteur 150W). Sur la Figure 64 et la Figure 65 est représenté le suivi cinétique de polymérisation d'une formulation CopoP05 + 3 pcr de CyFeAr. On observe la disparition de la bande d'absorbance à 910 cm^{-1} caractéristique des fonctions époxyde, tandis que le maximum de la bande à 1730 cm^{-1} reste invariant.

Ainsi les taux de conversion d'échantillons polymérisés pourront être déterminés en appliquant la méthode mise au point par H. Degrand.⁶⁶

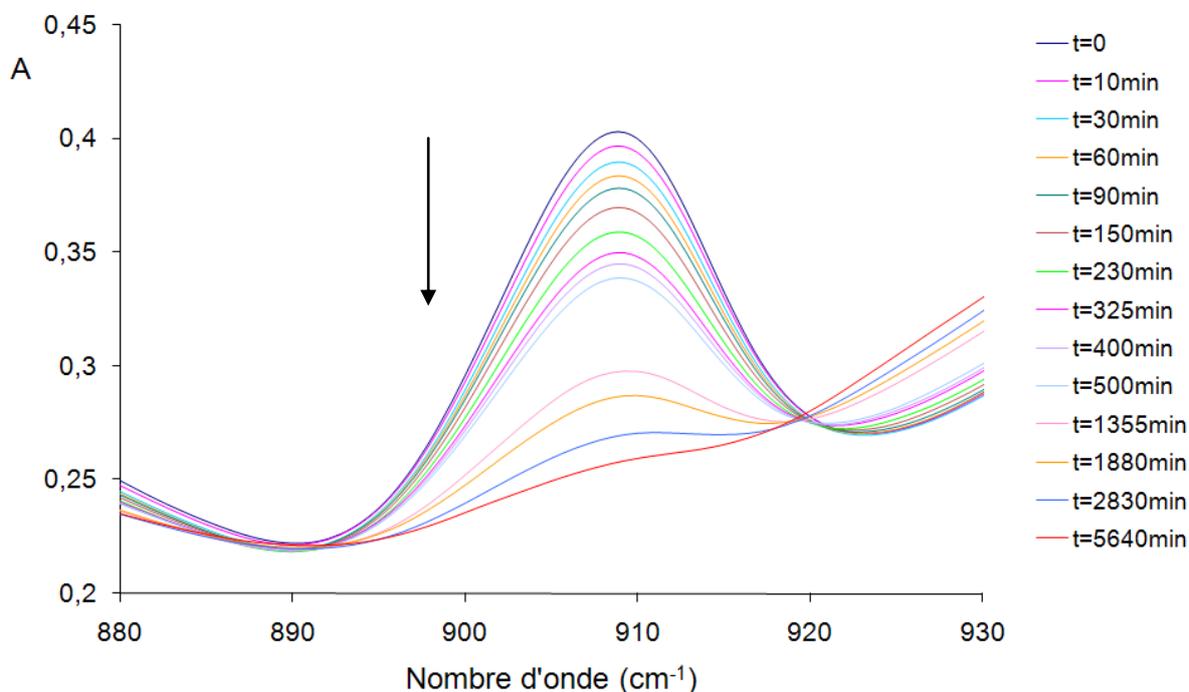


Figure 64. Suivi par spectroscopie infrarouge de la cinétique de polymérisation du CopoP05 + 3 pcr d'amorceur : diminution de la bande d'absorbance à 910 cm^{-1} caractéristique des fonctions époxyde (Irradiation projecteur 150W, formulation à 17 cm de la source sur une face NaCl).

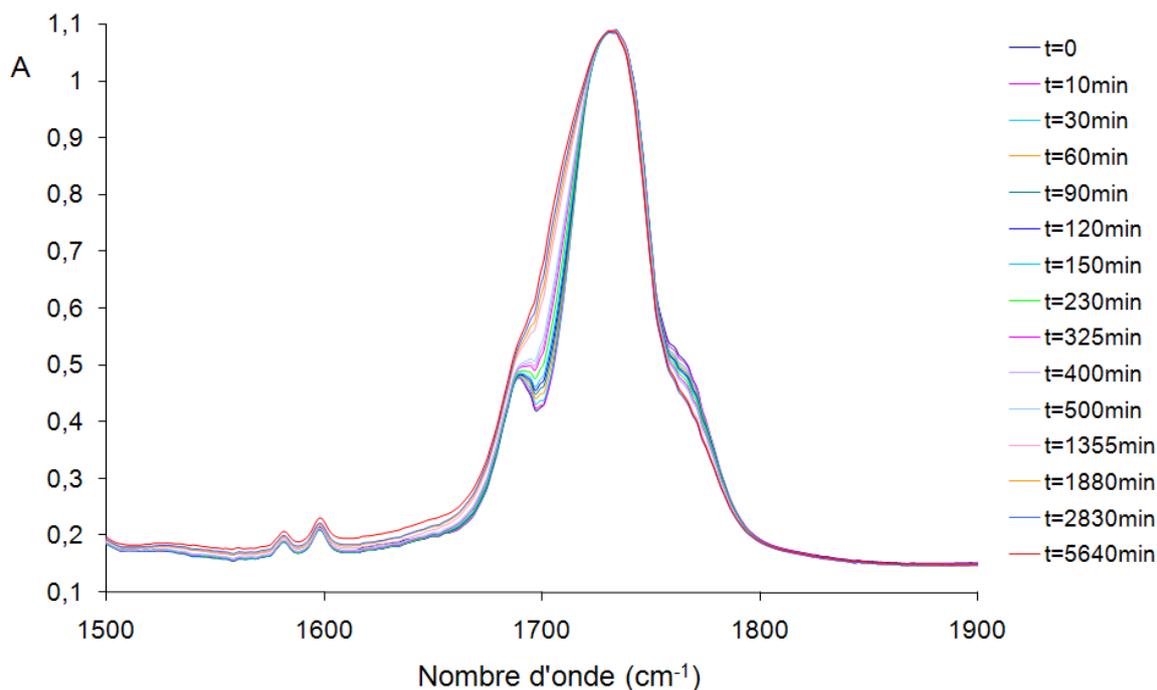


Figure 65. Suivi par spectroscopie infrarouge de la cinétique de polymérisation du CopoP05 + 3 per d'amorceur : bande invariante à 1730 cm^{-1} (Irradiation projecteur 150W, formulation à 17 cm de la source sur une face NaCl).

4.2. Suivi de la dévolatilisation

Lors de l'étape de dévolatilisation il est primordial de prendre toutes les précautions nécessaires afin de ne pas « détériorer » le copolymère. Après chaque étape du procédé de dévolatilisation, l'évolution du copolymère est suivie par CES.

Juste après la synthèse, un premier chromatogramme est enregistré. Le mélange réactionnel, protégé de la lumière, est placé dans un Rotavap (bain à 45°C) afin d'éliminer le solvant de réaction. Un deuxième chromatogramme est enregistré juste après l'évaporation du solvant de réaction. Les monomères, le photo-amorceur ainsi que les éventuels agents de transfert qui n'auraient pas réagi sont éliminés en plaçant le mélange sous vide (pompe à palette, $10^{-2}\text{ mbar} < P < 10^{-1}\text{ mbar}$) et en augmentant progressivement la température jusqu'à 90°C . Des analyses CES sont réalisées régulièrement afin de suivre l'élimination des composés volatils.

Le copolymère peut malheureusement évoluer lors de cette étape comme indiqué sur la Figure 66. Le pic du chromatogramme initialement unimodal se déforme et laisse apparaître un épaulement aux fortes masses très préjudiciable sur la viscosité du copolymère obtenu.

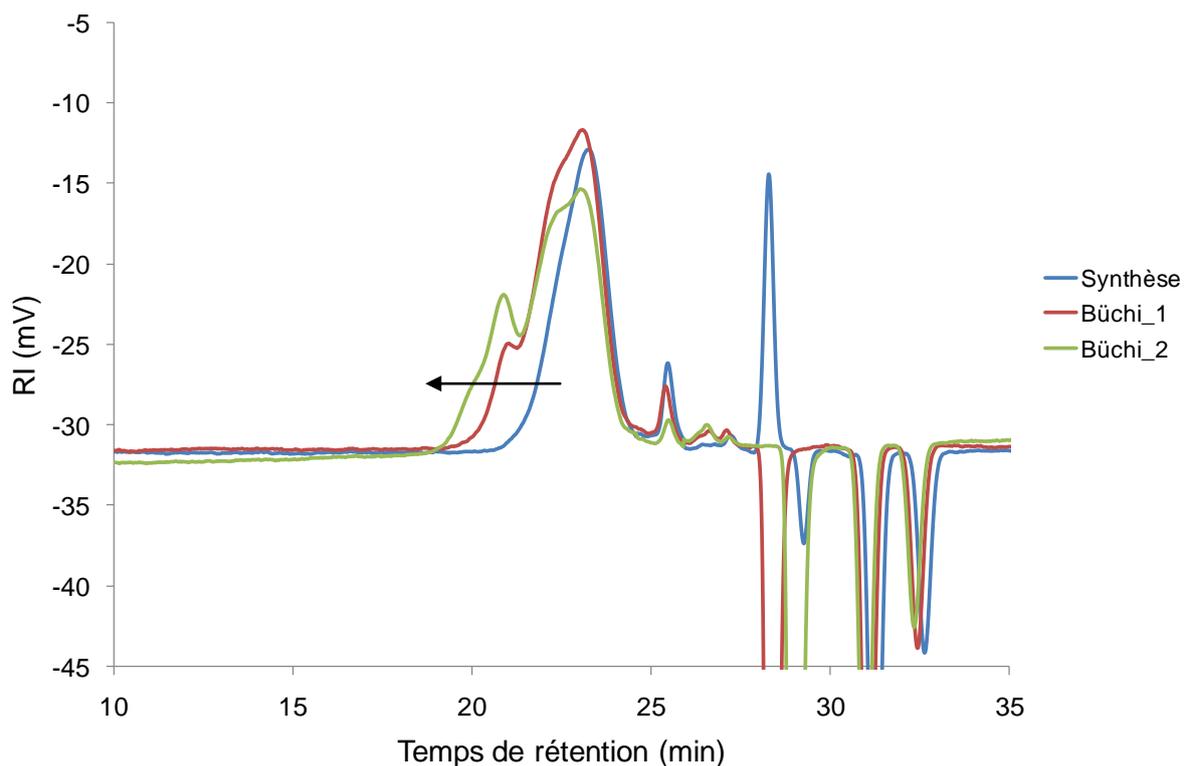


Figure 66. Suivi par CES de la dévolatilisation d'un copolymère synthétisé par voie photochimique.

Il est donc important d'arrêter la synthèse à des niveaux de conversion élevés pour éviter les réactions secondaires lors de la dévolatilisation du composé. Plus la quantité de monomères et de photo-amorceur n'ayant pas réagi est importante, plus le risque de détériorer le copolymère durant la dévolatilisation sera important.

4.3. Synthèses sans agent de transfert

Une première synthèse en grande quantité, dans le réacteur d'1L, a été réalisée sans utiliser d'agent de transfert. Pour cette synthèse, les monomères sont à 20% en masse dans l'AcOEt, la fraction molaire de GMA est de $f_{\text{GMA}} = 0,43$, la teneur en photo-amorceur est de 1% en masse (par rapport à la totalité du mélange réactionnel) et la durée d'irradiation dans la Rayonet est de 2h. La masse totale du mélange réactionnel est de 225 g. Après 2h de réaction, il restait 183,3 g de mélange réactionnel soit une perte de masse de 18,5%.

Les caractéristiques du chromatogramme du copolymère obtenu sont rassemblées dans le Tableau 36. Le chromatogramme est bimodal (épaulement vers les fortes masses). Cela peut provenir d'un temps de réaction dans la Rayonet trop long qui induit une détérioration du copolymère à cause de réactions secondaires. Après 2h de réaction, le taux de conversion atteint les 99%.

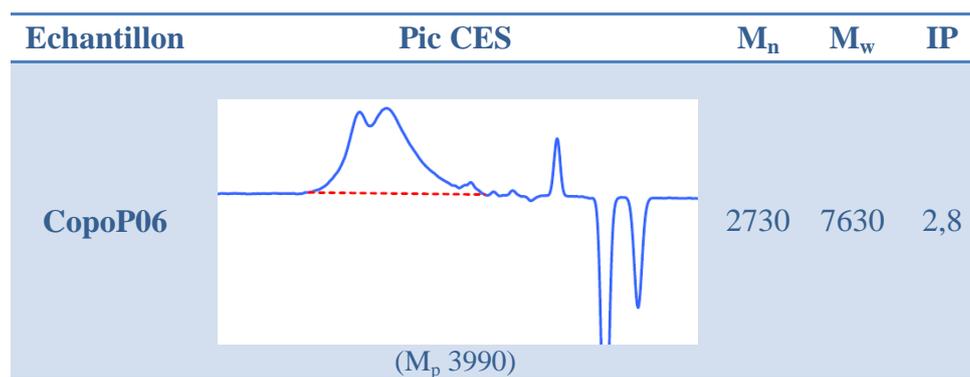


Tableau 36. Chromatogramme du copolymère CopoP06 obtenu par voie photochimique ($f_{GMA} = 0,43$, 1% d'amorceur et 2h dans la Rayonet).

Le copolymère obtenu est cependant très intéressant puisqu'il possède un taux de dégazage très faible (d'environ 4%) et une viscosité à 60°C relativement faible (Tableau 37). Il est cependant encore un peu trop visqueux pour une application par imprégnation au pinceau.

Echantillon	F_{GMA}	T_g (°C)	ATG*	Viscosité à 60°C (Pa.s)
CopoP06	0,48	-18	-3,94%	38

*Méthode Astrium : 6h à température ambiante puis rampe en température de 0,2°C.min⁻¹ jusqu'à 150°C, le tout sous une pression de 2 Pa.

Tableau 37. Propriétés du copolymère CopoP06 obtenu par voie photochimique ($f_{GMA} = 0,43$, 1% d'amorceur et 2h dans la Rayonet).

Nous avons donc voulu diminuer la viscosité en essayant de réduire l'épaule aux fortes masses présent sur le chromatogramme. C'est pourquoi nous avons réalisé deux nouvelles synthèses en diminuant la durée d'irradiation dans la Rayonet (1h et 30 min), afin de minimiser les réactions secondaires susceptibles de détériorer le copolymère. Malheureusement les pics d'élution sont toujours bimodaux même après seulement 30 min d'irradiation.

4.4. Utilisation de thiols comme agents de transferts

Pour obtenir de faibles masses molaires, nous avons décidé d'utiliser des agents de transfert. Le tétrabromure de carbone ne s'étant pas révélé suffisamment efficace lors de nos essais par voie thermique, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de thiols.

Dans le but de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser sans pour autant diminuer le nombre de facteurs étudiés, les synthèses par voie photochimique vont être réalisées suivant un plan d'expériences.

4.4.1. Plan d'expériences

Le principe du plan d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats.

Dans notre cas, nous allons utiliser les plans factoriels, c'est-à-dire les plans d'expériences à 2 niveaux par facteur^{112,113} (un niveau bas noté -1 et un niveau haut noté +1) (Schéma 32). Ce sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Tout d'abord, nous allons traiter les plans factoriels complets. Avec deux niveaux et k facteurs, ceux-ci sont notés 2^k . Dans un plan factoriel complet, la totalité des expériences doit être réalisée, comme dans la méthodologie standard. Pour un plan factoriel complet optimal à k facteurs, il va donc falloir mener 2^k expériences. Le principe consiste alors à répartir de façon optimale les essais dans le domaine expérimental.

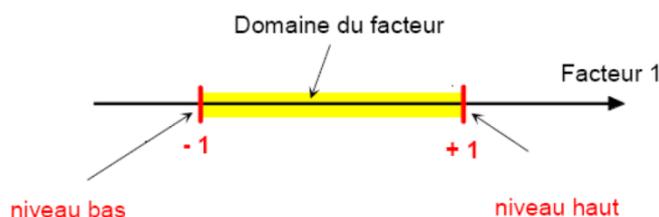


Schéma 32. Le niveau bas du facteur est noté par -1 et le niveau haut par +1. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.

4.4.1.1. Présentation du plan d'expériences

Notre plan d'expériences est un plan factoriel 2^3 (composé de huit expériences), permettant d'étudier l'influence de trois facteurs. Ces huit expériences (Tableau 38) se déroulent dans les mêmes conditions. Un mélange réactionnel de 225 g est préparé avec les

¹¹² Goupy, J., *Pratiquer les plans d'expériences*. Dunod, 2005, ISBN 2-10-004217-3, 551 pp.

¹¹³ Pichavant, L.; Coqueret, X., Optimization of a UV-curable acrylate-based protective coating by experimental design. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 63, (1), 55-62.

monomères à 20 % en masse dans l'AcOEt, pour une fraction molaire de GMA de 0,43 et une durée d'irradiation d'1h dans la Rayonet ($\lambda=350$ nm). Toute la synthèse se fait sous atmosphère inerte avec un bullage sous azote qui entraîne par ailleurs une perte de masse dans le milieu réactionnel de l'ordre de 12% en moyenne (de 7% à 19%). Cette perte est imputée au solvant (AcOEt) qui possède un point d'ébullition beaucoup plus faible que les réactifs et qui est donc plus sensible à la température générée par l'irradiation UV (Tableau 39).

Expérience	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	1	1	1
2	-1	1	1
3	1	-1	1
4	-1	-1	1
5	1	1	-1
6	-1	1	-1
7	1	-1	-1
8	-1	-1	-1

Tableau 38. Matrice d'expériences.

Réactif	Point d'ébullition (°C)
AcOEt	76,5-77,5
BA	145
GMA	189
Darocur 1173	102-103 (4 mmHg)
1-Dodécane-thiol	266-283
Pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate)	250 (1 mmHg)

Tableau 39. Points d'ébullition des différents composés utilisés lors de la synthèse des copolymères par voie photochimique.

Le réacteur soumis à la chaleur produite par les lampes UV et au refroidissement par air comprimé subit une température maximale d'environ 40°C.

Les copolymères obtenus sont ensuite analysés en RMN et CES comme les précédents. On s'intéressera aux facteurs variables suivants (Tableau 40) :

- ✓ Facteur 1 : Quantité d'agent de transfert incorporée ; 0,5 ou 2 % en masse (par rapport à la quantité totale de mélange réactionnel) de 1-dodécane-thiol ou de pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate) ;

- ✓ Facteur 2 : Quantité de photo-amorceur utilisée ; 0,5 ou 3 % en masse (par rapport à la quantité totale de mélange réactionnel) de Darocur 1173 ;
- ✓ Facteur 3 : Type d'agent de transfert employé ; 1-dodécane-thiol monofonctionnel ($C_{12}H_{25}SH$) ou pentaérythritol tetrakis(2-mercaptoacetate) (TetraSH).

Facteur	Niveau +1	Niveau -1
X1 : Quantité d'agent de transfert (% massique)	2%	0,5%
X2 : Quantité de photo-amorceur (% massique)	3%	0,5%
X3 : Nature de l'agent de transfert (monofonctionnel ou tétrafonctionnel)	tetraSH	$C_{12}H_{25}SH$

Tableau 40. Facteurs variables du plan d'expériences.

4.4.1.2. Résultats et exploitation du plan d'expériences

Les chromatogrammes des copolymères obtenus sont présentés dans le Tableau 41 et le Tableau 42.

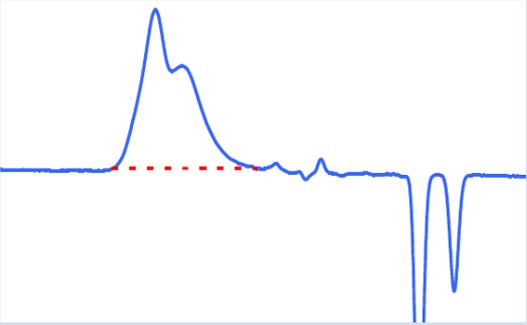
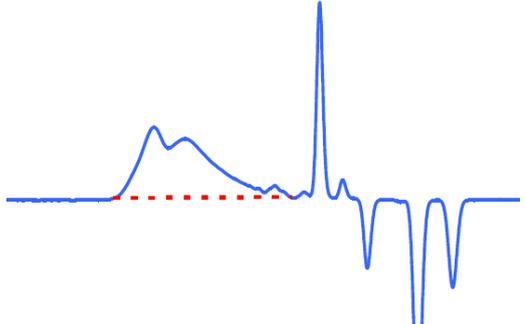
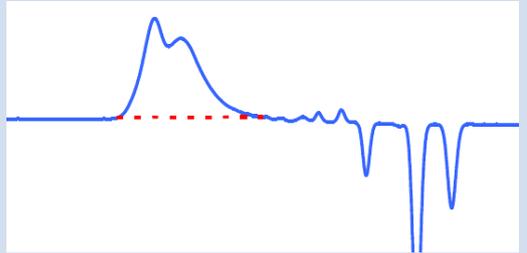
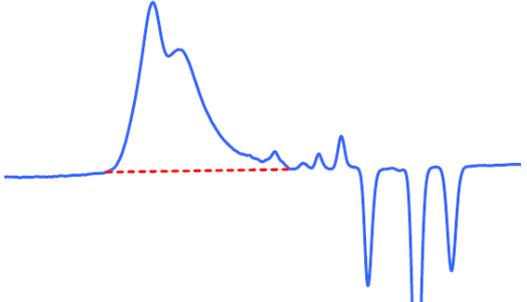
Echantillon	Pic CES	M_n	M_w	IP
CopoPE1	 <p>Epaulement fortes masses (M_p 12130)</p>	5670	10580	1,9
CopoPE2	 <p>Epaulement fortes masses (M_p 11600)</p>	2710	8080	3,0
CopoPE3	 <p>Epaulement fortes masses (M_p 11090)</p>	4680	8630	1,9
CopoPE4	 <p>Epaulement fortes masses (M_p 12730)</p>	5010	10160	2,0

Tableau 41. Chromatogrammes des copolymères obtenus avec le plan d'expériences (4 premières expériences avec le TetraSH comme agent de transfert).

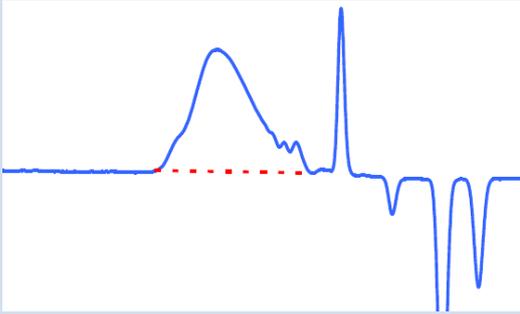
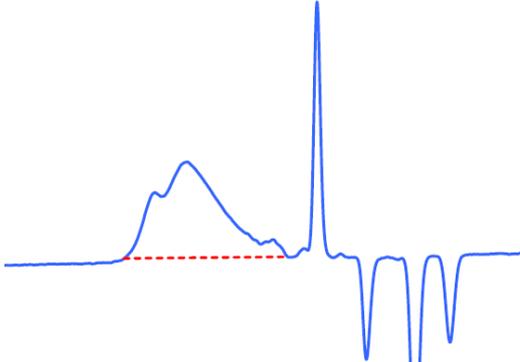
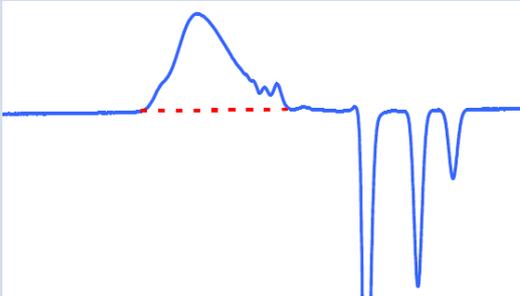
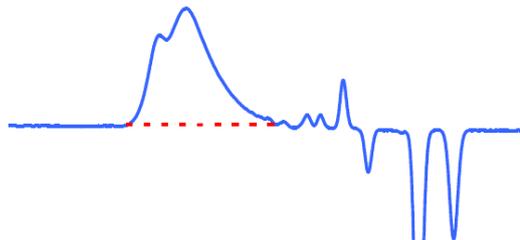
Echantillon	Pic CES	M_n	M_w	IP
CopoPE5	 (M_p 2650)	1560	2990	1,9
CopoPE6	 Epaulement fortes masses (M_p 3830)	2090	5150	2,5
CopoPE7	 (M_p 2980)	1640	3160	1,9
CopoPE8	 Epaulement fortes masses (M_p 4180)	3040	5930	2,0

Tableau 42. Chromatogrammes des copolymères obtenus avec le plan d'expériences (4 dernières expériences avec le 1-dodécane-thiol comme agent de transfert).

Les analyses RMN et CES ont permis de recueillir plusieurs informations caractéristiques des copolymères. Tout d'abord la masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) sera considérée comme réponse du plan d'expériences pour un premier calcul des effets

(Tableau 43). Afin d'avoir des paramètres tous continus, le plan d'expériences est scindé en deux plans 2^2 pour chacune des réponses envisagées en fonction de l'agent de transfert utilisé (facteur 3).

TetraSH		X_1	X_2	X_1X_2	$Y(M_n)$	
1	1	1	1	1	5670	Y_1
2	1	-1	1	-1	2710	Y_2
3	1	1	-1	-1	4680	Y_3
4	1	-1	-1	1	5010	Y_4
	(a_0)	(a_1)	(a_2)	(a_{12})	Effet	
	4516,5	658,5	-324,5	823,5	Effet en %	
		14,6	-7,2	18,2		

$C_{12}H_{25}SH$		X_1	X_2	X_1X_2	$Y(M_n)$	
5	1	1	1	1	1560	Y_1
6	1	-1	1	-1	2090	Y_2
7	1	1	-1	-1	1640	Y_3
8	1	-1	-1	1	3040	Y_4
	(a_0)	(a_1)	(a_2)	(a_{12})	Effet	
	2079	-482	-258	217	Effet en %	
		-23,2	-12,4	10,4		

Tableau 43. Matrice des effets (réponse M_n) avec des paramètres tous continus.

✓ Calcul des coefficients

Les valeurs de $Y(\overline{M}_n)$ ont été relevées par CES sur les produits du plan d'expériences. On calcule ensuite a_0 qui est la moyenne de ces valeurs puis les effets a_i par les formules de l'Équation 16.

$$a_1 = \sum X_1 \cdot Y_i / 4 = (1 \times 5670 - 1 \times 2710 + 1 \times 4680 - 1 \times 5010) / 4 = -482$$

$$a_2 = \sum X_2 \cdot Y_i / 4 = (1 \times 5670 + 1 \times 2710 - 1 \times 4680 - 1 \times 5010) / 4 = -258$$

$$a_{12} = \sum X_{12} \cdot Y_i / 4 = (1 \times 5670 - 1 \times 2710 - 1 \times 4680 + 1 \times 5010) / 4 = 217$$

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2$$

Équation 16.

- ✓ Etude des réponses et des interactions entre les paramètres

L'utilisation du 1-dodécane-thiol (monofonctionnel) permet d'obtenir des copolymères ayant des \overline{M}_n jusqu'à trois fois plus faibles qu'avec l'utilisation du pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate) (TetraSH). La quantité d'amorceur a un effet positif sur la diminution des masses molaires.

Il est également possible de calculer les effets avec comme réponse étudiée la masse molaire moyenne en poids (\overline{M}_w). Dans cette deuxième matrice des effets (Tableau 44) on peut noter qu'en tenant compte de \overline{M}_w et non plus de \overline{M}_n comme réponse, la quantité d'amorceur (facteur 2) a un effet moins important.

TetraSH		X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	Y(M _w)	
1	1	1	1	1	10580	Y ₁
2	1	-1	1	-1	8080	Y ₂
3	1	1	-1	-1	8630	Y ₃
4	1	-1	-1	1	10160	Y ₄
	(a ₀)	(a ₁)	(a ₂)	(a ₁₂)	Effet	
	9364,5	242	-33,5	1008	Effet en %	
		2,6	-0,3	10,8		

C ₁₂ H ₂₅ SH		X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	Y(M _w)	
5	1	1	1	1	2990	Y ₁
6	1	-1	1	-1	5150	Y ₂
7	1	1	-1	-1	3160	Y ₃
8	1	-1	-1	1	5930	Y ₄
	(a ₀)	(a ₁)	(a ₂)	(a ₁₂)	Effet	
	4304,3	-1232,8	-238,3	151,8	Effet en %	
		-28,6	-5,5	3,5		

Tableau 44. Matrice des effets (réponse M_w) avec des paramètres tous continus.

Le plan d'expériences a permis de montrer l'efficacité des thiols en tant qu'agents de transfert pour la synthèse d'oligomères Poly(GMA-co-BA). Afin d'obtenir des copolymères avec des masses molaires encore plus faibles, de nouvelles synthèses sont réalisées en augmentant la quantité de thiols.

4.4.2. Synthèses complémentaires

Les synthèses complémentaires sont réalisées à plus grande échelle. Une nouvelle synthèse a été réalisée avec une masse d'agent de transfert tétrafonctionnel quatre fois plus importante que celle considérée précédemment. Le copolymère ainsi obtenu (Copo P09) contiendra 9,632 g de pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate) (soit 4,28 % en masse par rapport à la totalité du mélange réactionnel).

De même, la synthèse du CopoP10 se base sur celle du CopoPE7 mais en doublant la quantité de 1-dodécane-thiol (4% au lieu de 2%) et en changeant d'échelle. Le CopoPE7 du plan d'expériences a également été resynthétisé en passant d'une synthèse sur 225g à une synthèse sur 450g, il s'agit du CopoP11.

Ces copolymères ont été dévolatilisés afin de subir des tests de dégazage et des analyses viscosimétriques. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 45 et le Tableau 46.

A $T = 60^{\circ}\text{C}$, la résine de référence DER 330 possède une viscosité de 0,3 Pa.s avec un taux de dégazage de 92%. Le CopoP10 (architecture linéaire) possède donc une viscosité semblable à la DER 330 mais avec une teneur en composés volatils bien moins importante (taux de dégazage de 13,9%). Cependant la résine dégaze encore trop pour un usage spatial. Les CopoP10 et CopoP11 ne satisfont pas à la norme ESA de dégazage : TML = 2,24 pour le CopoP10 et 1,30 pour le CopoP11.

Le CopoP09 (architecture en étoile) est légèrement plus visqueux mais possède un taux de dégazage tout à fait satisfaisant. Cet oligomère passe avec succès les essais de dégazage à l'ARCS : TML = 0,83%, RML = 0,65% et CVCM = 0,05%. C'est pourquoi il a été synthétisé en beaucoup plus grande quantité (CopoP12).

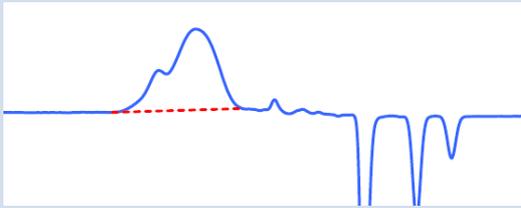
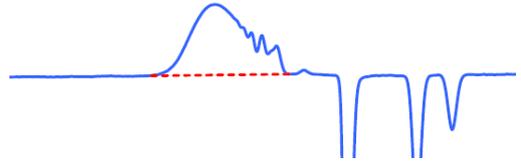
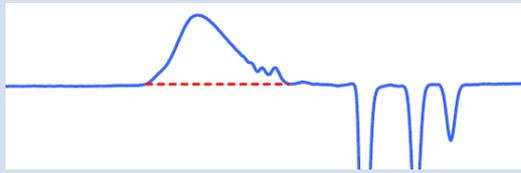
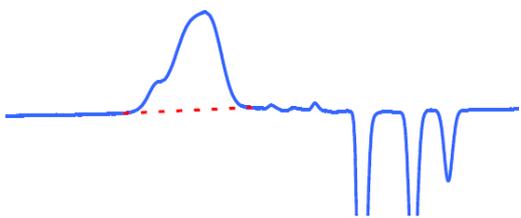
Echantillon	Pic CES	M_n	M_w	IP
CopoP09	 Epaulement fortes masses (M_p 3820)	3270	5460	1,7
CopoP10	 (M_p 1620)	1160	1810	1,6
CopoP11	 (M_p 2710)	1590	2870	1,8
CopoP12	 Epaulement fortes masses (M_p 2750)	2570	3820	1,5

Tableau 45. Chromatogrammes des copolymères obtenus lors des synthèses complémentaires (1h Rayonet et 0,5% Darocur 1173).

Echantillon	Quantité mélange réactionnel	Agent de transfert (% massique)	F_{GMA}	T_g (°C)	ATG*	Viscosité à 60°C (Pa.s)
CopoP09	675g	tetraSH 4,28%	0,74	-32	-2,96%	3,4
CopoP10	450g	$C_{12}H_{25}SH$ 4%	0,57	-58	-13,87%	0,5
CopoP11	450g	$C_{12}H_{25}SH$ 2%	0,57	-33,3	-6,91%	4,2
CopoP12	4 x 675g	tetraSH 4,28%	0,84	-37,4	-4%	2

*Méthode Astrium : 6h à température ambiante puis rampe en température de $0,2^\circ C \cdot min^{-1}$ jusqu'à $150^\circ C$, le tout sous une pression de 2 Pa.

Tableau 46. Caractéristiques des copolymères obtenus lors des synthèses complémentaires (1h Rayonet et 0,5% Darocur 1173).

4.4.3. Détermination par RMN de la teneur en soufre dans les copolymères

L'étude par RMN ^1H des copolymères synthétisés nous permet notamment de déterminer la teneur en GMA. Nous avons également voulu déterminer la teneur en soufre (méthode de calcul décrite dans la partie expérimentale). Les résultats sont présentés dans le Tableau 47.

Echantillon	% massiques				Teneur en Soufre
	BA	GMA	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	TetraSH	
CopoP09	17	67,6	-	15,4	4,6
CopoP12	7,4	74,3	-	18,3	5,4
CopoP10	28,8	55,7	15,5	-	2,4
CopoP11	31,7	57,3	11	-	1,7
CopoPE5	35,3	53	11,7	-	1,8
CopoPE7	34,5	54	11,6	-	1,8
CopoT13	42,1	48,8	9,1	-	1,4

Tableau 47. Composition (pourcentages massiques) des copolymères dont la synthèse a été réalisée en présence de thiol (monofonctionnel ou tétrafonctionnel) comme agent de transfert.

Pour certains oligomères réactifs, la teneur en soufre a également été déterminée par analyse élémentaire, afin de vérifier les valeurs obtenues par analyses RMN (Tableau 48).

Echantillon	Teneur en Soufre (% massiques)	
	RMN	Analyse élémentaire
CopoP09	4,6	5,4
CopoP12	5,4	6,3
CopoP10	2,4	3
CopoP11	1,7	2

Tableau 48. Teneur en soufre déterminée par RMN ^1H et par analyse élémentaire.

Les résultats obtenus par RMN sont très proches de ceux trouvés par analyse élémentaire ($0,3\% < \text{écart sur le pourcentage} < 0,9\%$).

Pour les oligomères réactifs linéaires (utilisation du 1-dodécane-thiol), connaissant les valeurs des pourcentages molaires en monomères et en thiol, il est alors facile de calculer la longueur de chaîne cinétique (thiol monofonctionnel, $\lambda = \overline{\text{DP}}_n$) et ainsi de remonter à \overline{M}_n (Équation 17 et Équation 18).

$$\lambda \cong \frac{[BA] + [GMA]}{[SH]}$$

Équation 17.

$$\overline{M}_n \cong \overline{DP}_n \left(\sum_i M_i \cdot x_i \right) + M_{AT}$$

Équation 18.

Echantillon	λ	M_n	M_n (CES)
CopoP10	8,1	1190	1170
CopoP11	11,9	1710	1590
CopoPE5	11,2	1610	1530
CopoPE7	11,3	1620	1730
CopoT13	14,9	2090	2190

Tableau 49. Calculs des M_n et comparaison avec la valeur de M_n trouvée en CES.

Ces valeurs convergentes tendent à montrer qu'en dépit de son caractère relatif, l'analyse par CES donnent des estimations réalistes des masses molaires.

4.4.4. Bilan

L'ajout d'un agent de transfert monofonctionnel a permis de réduire notablement la longueur des chaînes. En choisissant un composé multifonctionnel nous avons pu en plus jouer sur l'architecture moléculaire, et obtenir une structure en étoile conduisant, pour une masse molaire identique, à une viscosité plus faible que la molécule linéaire correspondante. Le plan d'expériences réalisé a permis de mettre en évidence l'efficacité des agents de transferts utilisés (le 1-dodécane-thiol et le TetraSH) pour synthétiser des oligomères réactifs possédant une faible viscosité ainsi qu'une faible teneur en composés volatils.

La voie de synthèse retenue a permis de synthétiser sans difficulté plusieurs centaines de grammes de copolymères réactifs. Environ 350 g du CopoP12 ont ainsi été synthétisés en utilisant le TetraSH comme agent de transfert. Cet oligomère est très intéressant puisqu'il possède une viscosité de 2 Pa.s à 60°C et un taux de dégazage très faible de 4%.

En jouant sur l'architecture moléculaire des copolymères, il est possible de maîtriser la température de transition vitreuse et la relation entre masse-viscosité est favorable à une imprégnation plus aisée à masse molaire constante (dégazage).

4.5. Détermination de la microstructure des copolymères

L'analyse microstructurale de l'homopolymère Poly(GMA) préparé par polymérisation radicalaire en solution dans l'AcOEt en utilisant le Darocur 1173 comme amorceur photochimique a été réalisée. Le spectre de RMN ^{13}C du Poly(GMA) est présenté sur la Figure 67. Le spectre est obtenu avec une bonne résolution et fournit des informations concernant les différences de configuration dans la chaîne du polymère.

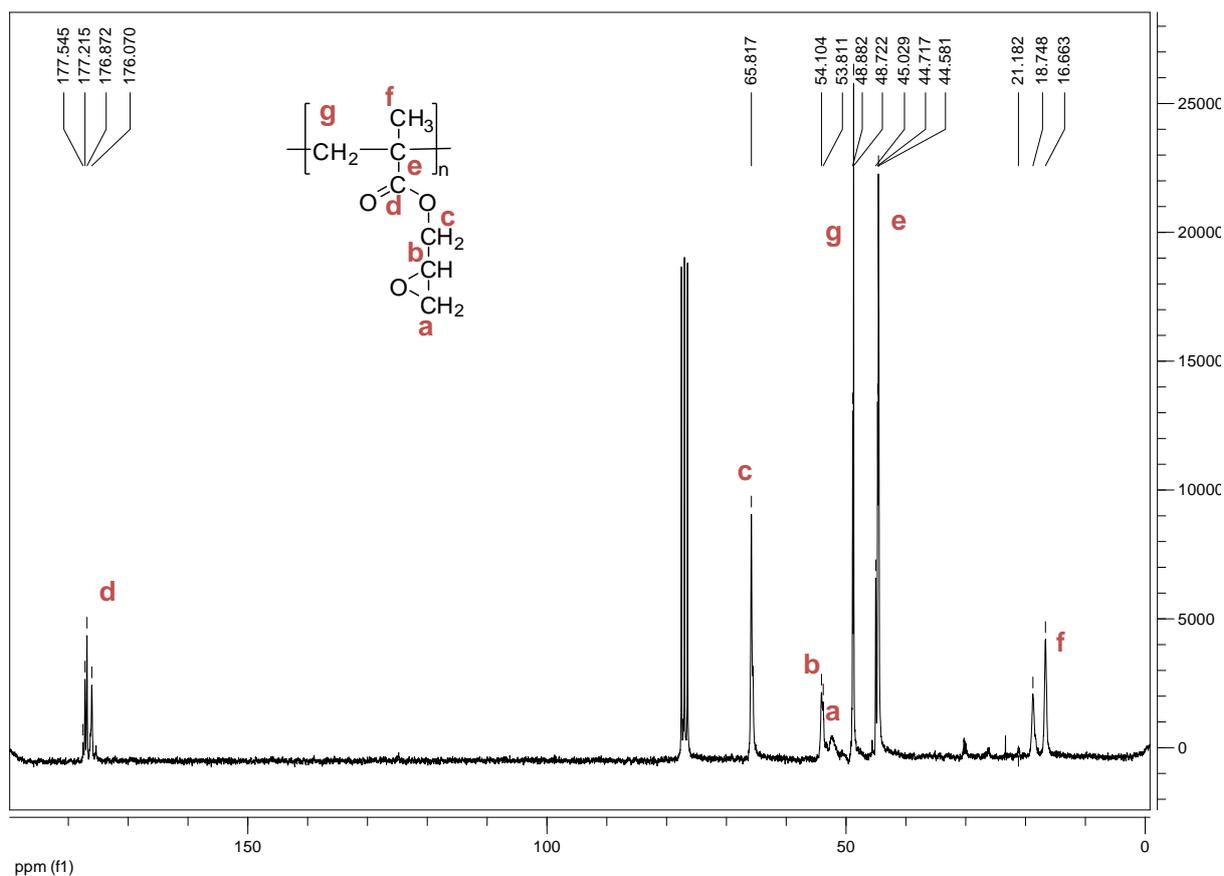


Figure 67. Spectre ^{13}C du Poly(GMA) préparé par polymérisation radicalaire en solution.

Les atomes de carbone sensibles aux changements de configuration sont le carbone méthylique (15,5 - 21,5 ppm), le carbone quaternaire (44,3 - 45,3 ppm) et le carbonyle (176 - 178 ppm). Les agrandissements de ces trois zones sont présentés sur la Figure 68.

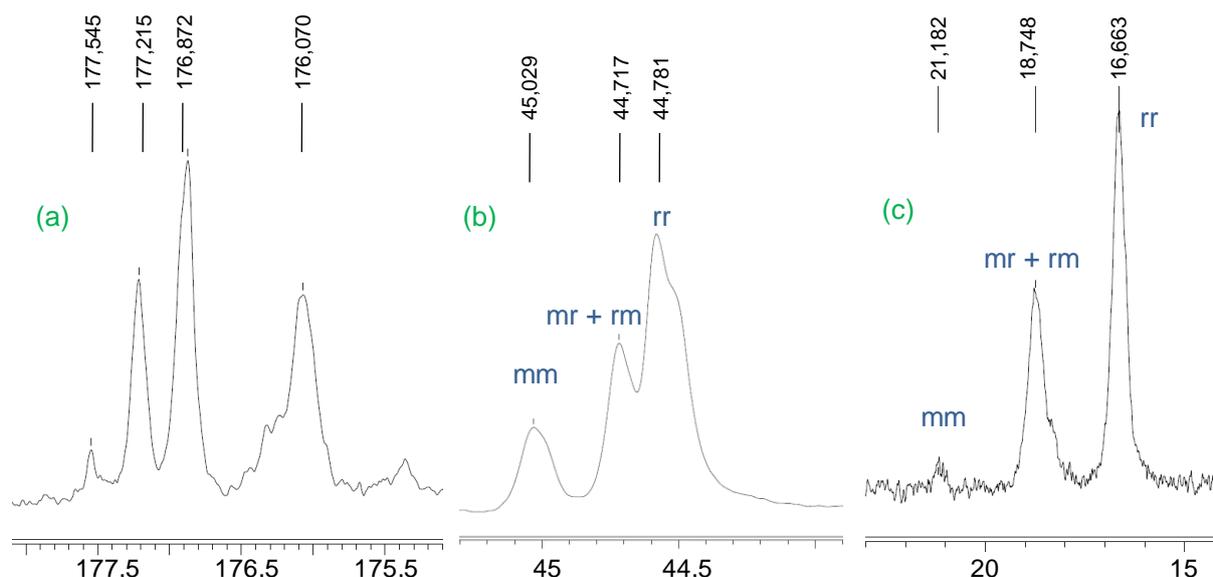


Figure 68. Agrandissements des zones du spectre RMN ^{13}C du Poly(GMA) correspondant au carbonyle (a), au carbone quaternaire (b) et au carbone méthylique (c).

Les trois pics dus à l'atome de carbone quaternaire ainsi que les trois pics du $\alpha\text{-CH}_3$ ont été attribués, d'après la littérature^{114,115}, aux triades isotactique (mm), hétérotactique (mr + rm) et syndiotactique (rr).

L'analyse microstructurale conduit aux mêmes résultats que ceux obtenus par Espinosa *et al.*¹¹⁶ par polymérisation en solution à 80°C dans l'AcOEt avec le POB comme amorceur radicalaire. L'homopolymère obtenu est à dominance syndiotactique et la statistique de propagation suit la distribution de Bernoulli, avec comme paramètre isotactique $\sigma = 0,24$.

Le pic du carbone méthylique à $\delta \sim 16,7$ ppm correspondant à la triade syndiotactique, qui est majoritaire dans l'homopolymère Poly(GMA), n'est pas observé sur les spectres RMN des copolymères Poly(GMA-co-BA). Cela suggère qu'il n'y a pas ou peu de blocs GMA plus longs que trois unités de monomère dans les oligomères formés.

Des homopolymères Poly(GMA) ont également été synthétisés en utilisant le 1-dodécane-thiol ou le TetraSH comme agent de transfert (par polymérisation radicalaire en solution dans l'AcOEt en utilisant le Darocur 1173 comme amorceur). Les deux homopolymères obtenus ont été analysés en spectrométrie de masse électrospray. Pour les deux composés, les spectres de masse font apparaître deux distributions principales (Figure 69):

¹¹⁴ Bovey, F. A., *High-Resolution NMR of Macromolecules*. New York, Academic Press, **1972**, ISBN-13: 9780121197407, 466 pp.

¹¹⁵ Dhal, P. K.; Babu, G. N.; Nanda, R. K., Microstructure elucidation of glycidyl methacrylate-alkyl acrylate copolymers by carbon-13 NMR spectroscopy. *Macromolecules* **1984**, *17*, (6), 1131-5.

¹¹⁶ Espinosa, M. H.; del Toro, P. J. O.; Silva, D. Z., Microstructural analysis of poly(glycidyl methacrylate) by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. *Polymer* **2001**, *42*, (8), 3393-7.

- ✓ la première avec un amorçage par le radical benzoyle du Darocur 1173, puis réaction de propagation et arrêt de la croissance par arrachement d'un hydrogène (soit par réaction de dismutation, soit par réaction de transfert avec un composé du milieu);
- ✓ la deuxième avec amorçage par un radical formé par arrachement d'un H sur le composé thiol, puis propagation et pseudo-terminaison identique à la première distribution.

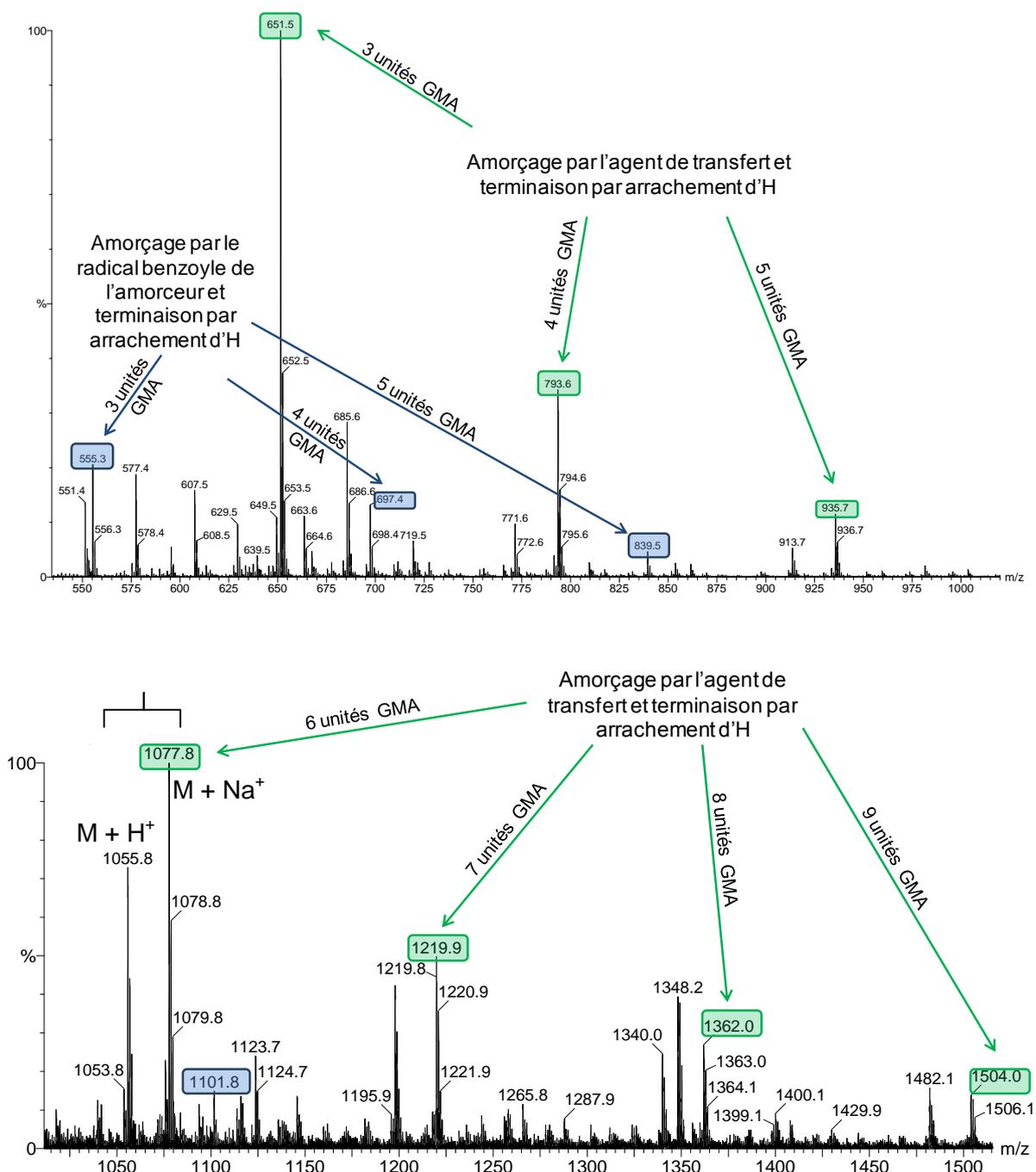


Figure 69. Agrandissements du spectre de masse du Poly(GMA) synthétisé par photopolymérisation radicalaire en solution, en utilisant le 1-dodécane-thiol comme agent de transfert.

Après calculs des intensités cumulées relatives aux pics des molécules cationisées par un proton et par un ion sodium, cette deuxième distribution se révèle être nettement prépondérante.

Les structures prédominantes obtenues lors de la synthèse de copolymères Poly(GMA-co-BA) avec l'utilisation du TetraSH et du 1-dodécane-thiol sont présentées sur le Schéma 33 et le Schéma 34 respectivement.

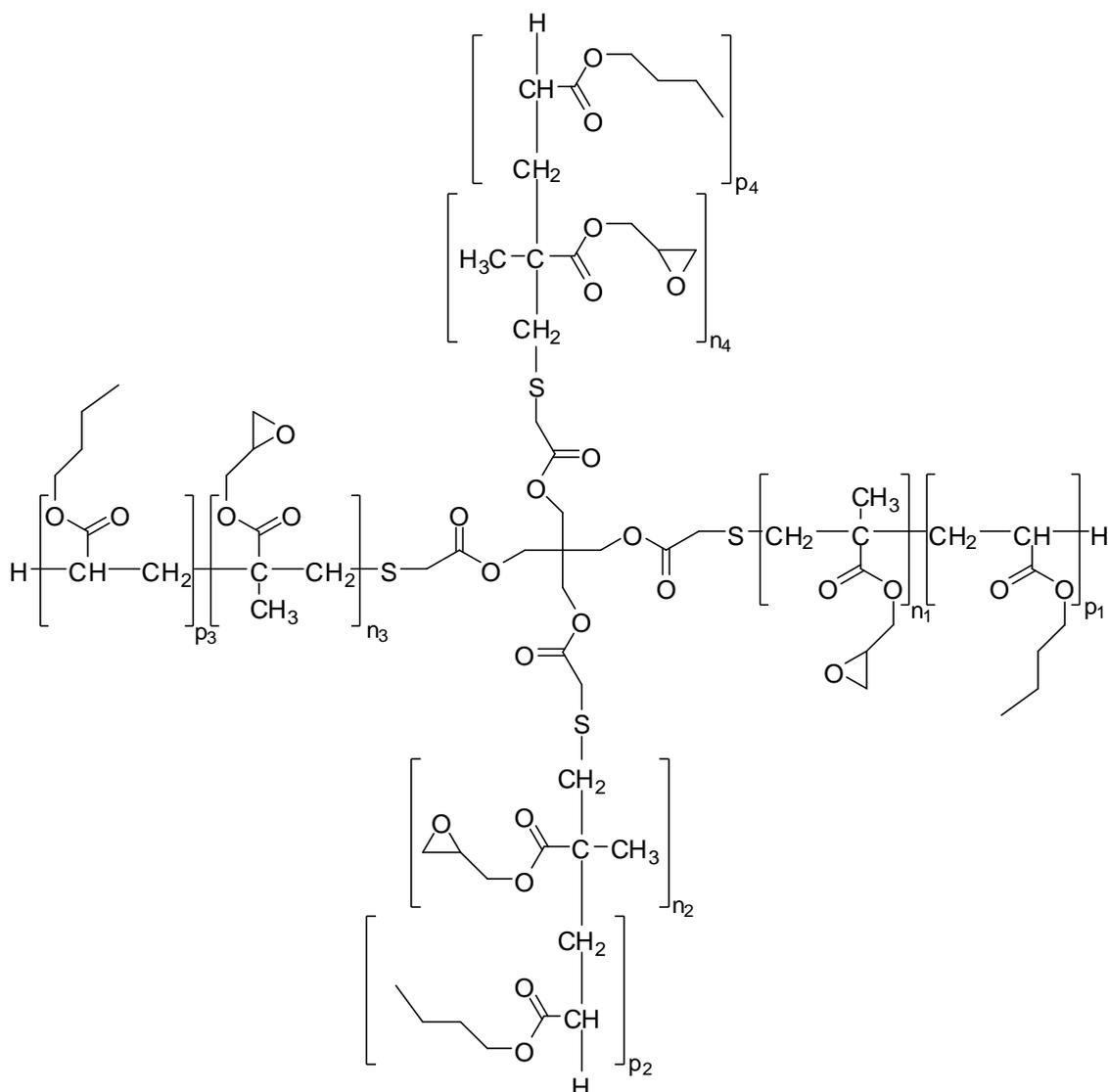


Schéma 33. Structure prédominante obtenue lors de la synthèse de copolymères Poly(GMA-co-BA) par voie radicalaire en solution (avec le Darocur 1173 comme amorceur), en utilisant le TetraSH comme agent de transfert.

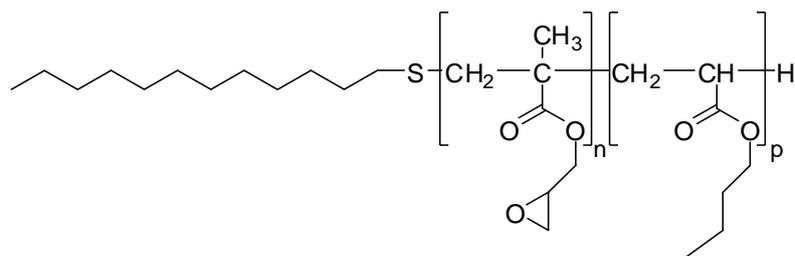


Schéma 34. Structure prédominante obtenue lors de la synthèse de copolymères Poly(GMA-co-BA) par voie radicalaire en solution (avec le Darocur 1173 comme amorceur), en utilisant le 1-dodécane-thiol comme agent de transfert.

4.6. Influence de la température sur la viscosité des oligomères réactifs

La viscosité varie avec la température, généralement elle diminue lorsque la température augmente. Cette évolution se produit car l'augmentation du mouvement cinétique à des températures plus élevées favorise la rupture des liaisons intermoléculaires entre les couches adjacentes. Une quantité considérable de recherches ont été effectuées pour tenter de comprendre la nature exacte de la relation entre la variation de température et la viscosité. Un modèle relativement simple suppose que la viscosité obéit à une loi d'Arrhenius de la forme de l'Équation 19 dans laquelle E_a et A sont des constantes pour un fluide donné. A est appelé le facteur pré-exponentiel et E_a représente l'énergie d'activation.

$$\eta = Ae^{E_a/RT}$$

Équation 19.

L'Équation 19 peut se mettre sous la forme logarithmique de l'Équation 20.

$$\ln \eta = \ln A + \left(\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T}$$

Équation 20.

Si un fluide obéit à l'Équation 20, en traçant les variations de $\ln \eta$ en fonction de l'inverse de la température une droite devrait être obtenue, dont la pente peut être utilisée pour calculer l'énergie d'activation.

Pour nos copolymères les variations de $\ln \eta$ en fonction de l'inverse de la température sont linéaires sur un certain domaine de température (Figure 70). Pour des températures élevées (des viscosités proches de 0), la linéarité n'est plus observée.

Les valeurs des énergies d'activation sont présentées dans le Tableau 50.

Echantillon	η à T_{amb} (Pa.s)	η à 40°C (Pa.s)	η à 60°C (Pa.s)	η à 100°C (Pa.s)	η à 150°C (Pa.s)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
CopoP06		311,6	38,85	2,23		80
CopoP09	164,2		3,4	0,37		81
CopoP10	9,65	6,33	0,5			62
CopoP11	305		4,3	0,42		83
CopoT13	201,7		4,3	0,72		79
CopoPE5	240,3		4,28	0,41		82
DER330	6,18		0,4	0,12		66
PBE	45,53		2,35	0,36		60
THPM-3GE		28,61	34,81	0,64		152
THPM-3GE- adduct				705,5	3,34	141

Tableau 50. Détermination des énergies d'activation de quelques oligomères réactifs synthétisés sur mesure et des résines commerciales.

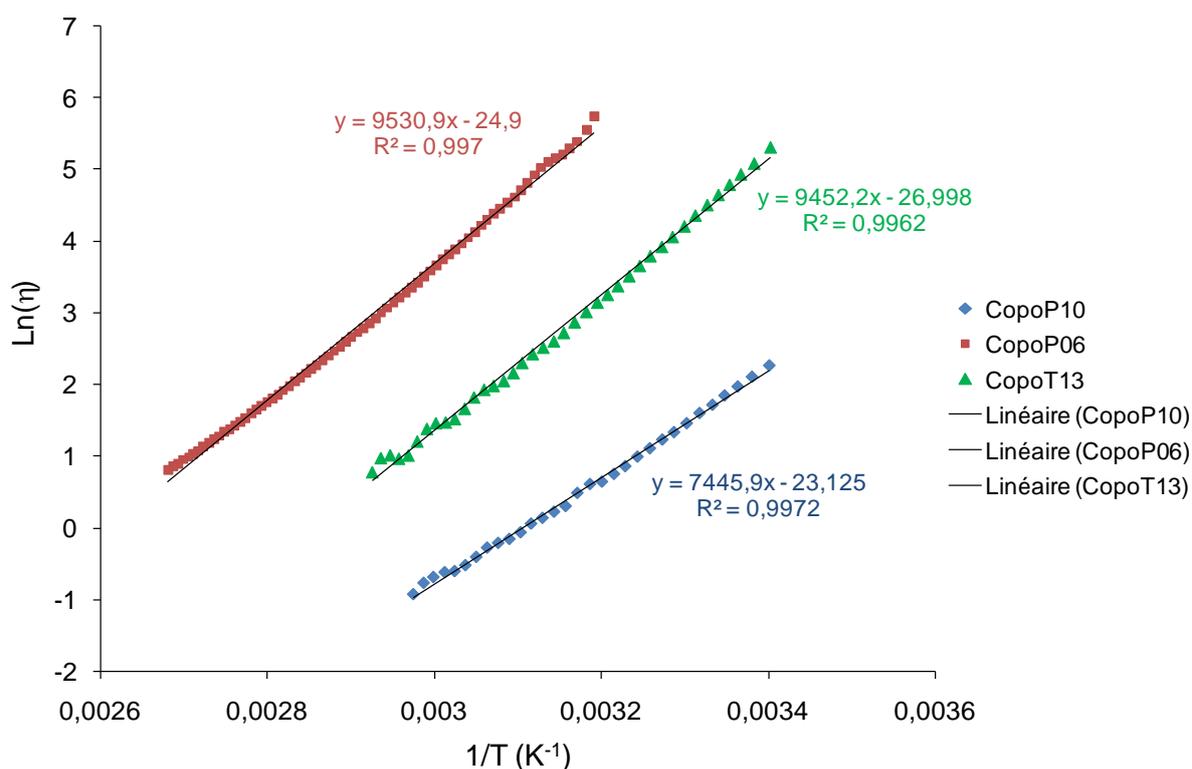


Figure 70. Variations de $\text{Ln}(\eta)$ en fonction de l'inverse de la température.

Les copolymères synthétisés ont des énergies d'activation comprises entre 62 et 83 kJ.mol⁻¹. Les oligomères réactifs commerciaux (THPM-3GE et THPM-3GE-adduct) possèdent une énergie d'activation deux fois plus élevée.

Ce modèle peut donc être appliqué pour estimer par le calcul la viscosité des nouveaux copolymères synthétisés.

4.7. Bilan des synthèses par voie photochimique

La voie photochimique se révèle être une méthode de choix pour synthétiser de manière simple et rapide des copolymères Poly(GMA-co-BA) et ce même en grande quantité. L'étape de dévolatilisation reste cependant une étape délicate. Le taux de conversion de la réaction doit être suffisamment élevé pour limiter au maximum la teneur en monomères et en photo-amorceur qui n'auraient pas réagi, afin d'éviter les réactions secondaires qui peuvent détériorer le copolymère (accentuation de l'épaulement aux fortes masses très préjudiciable à la viscosité).

Les copolymères synthétisés sans agent de transfert sont relativement visqueux mais avec des taux de dégazage faibles.

Le plan d'expériences réalisé avec l'utilisation de thiols comme agents de transfert a permis de mettre rapidement en évidence l'efficacité de ces composés pour diminuer les masses molaires tout en ayant des teneurs en composés volatils acceptables pour un usage spatial.

En choisissant un composé tétrafonctionnel, il est de plus possible de jouer sur l'architecture moléculaire et d'obtenir des composés qui, à masses molaires égales (vraies ou apparentes), possèdent une viscosité plus faible que la molécule linéaire correspondante.

5. SYNTHÈSES SUR MESURE D'OLIGOMÈRES RÉACTIFS : BILAN

En utilisant la voie thermique et la voie photochimique, de nombreux oligomères réactifs possédant des propriétés différentes ont ainsi pu être synthétisés, en faisant varier la nature de l'amorceur, la présence et la nature de l'agent de transfert...

La teneur en composés volatils est sans aucun doute le paramètre le plus important à prendre en considération pour des résines à usage spatial. La viscosité de la résine est également un paramètre important puisqu'elle doit s'adapter au procédé d'imprégnation du tissu de fibres de verre pour la réalisation des composites. En effet, un procédé d'imprégnation par injection nécessitera l'utilisation d'une résine possédant une viscosité très faible à la température d'injection. Les copolymères Poly(GMA-co-BA) synthétisés en utilisant des thiols comme agents de transfert, présentent les compromis viscosité / teneur en composés volatils les plus intéressants.

Des essais de polymérisation par voie photochimique, avec le CyFeAr comme amorceur, ont été réalisés avec différents copolymères. La formulation est placée dans une coupelle DSC d'1 mm d'épaisseur et recouverte d'un film de PET puis irradiée (à 17 cm d'un projecteur 60W ou 150W) avant de subir un recuit dans l'étuve. Les résultats sont présentés dans le Tableau 51.

Résine	Irradiation	Durée et T°C de recuit	Observations
CopoT13	2h Proj. 60W	2h à 80°C	Echantillon collant, sous polymérisé
CopoT13	4h Proj. 60W	1h à 80°C	Echantillon collant, sous polymérisé
CopoT13	4h Proj. 60W	2h à 80°C	Echantillon collant, sous polymérisé
CopoT13	6h Proj. 60W	2h à 100°C	Echantillon collant, sous polymérisé
CopoP09	3h Proj. 150W	1h à 80°C	Echantillon collant, sous polymérisé
CopoP09	3h Proj. 150W	2h à 80°C	Echantillon collant, sous polymérisé

Tableau 51. Essais de polymérisations par voie photochimique de copolymères (synthétisés avec des thiols comme agent de transfert) contenant 3 pcr de CyFeAr.

Le CopoT13 a été synthétisé par voie thermique avec du 1-dodécane-thiol comme agent de transfert, tandis que le CopoP09 a été synthétisé par voie photochimique avec le pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate). Le fait qu'aucun échantillon ne polymérise est certainement dû à un effet perturbateur de la présence de fonctions thiol ou thioéther sur le mécanisme de polymérisation cationique mettant en jeu un acide de Lewis latent. Ce résultat a déjà été observé lors de la polymérisation de l'oxyde de cyclohexène (Chapitre 1).

D'autres essais ont donc été réalisés avec des copolymères dont la synthèse s'est faite sans utilisation de thiol. Les échantillons sont réalisés dans les mêmes conditions qu'avec les formulations précédentes, dans une coupelle DSC d'1 mm d'épaisseur et recouverte d'un film de PET puis irradiés et recuits dans une étuve, afin de comparer la réactivité des différentes formulations. Les résultats sont présentés dans le Tableau 52.

Résine	Irradiation	Durée et T°C de recuit	Observations
CopoP05	4h Proj. 150W	1h à 80°C	Echantillon polymérisé, non collant
CopoP04	30 min Proj. 60W	1h à 80°C	Echantillon polymérisé, non collant
CopoP04	16h PEL	1h à 80°C	Echantillon polymérisé, non collant

Tableau 52. Essais de polymérisations par voie photochimique de copolymères (synthétisés sans thiols) contenant 3 pcr de CyFeAr.

Les copolymères synthétisés en l'absence de thiol polymérisent donc très bien par voie photochimique.

La Figure 71 rassemble les viscosités à 60°C ainsi que les taux de dégazage des différents copolymères synthétisés. Plus de la moitié d'entre eux possèdent un taux de dégazage inférieur à 5%.

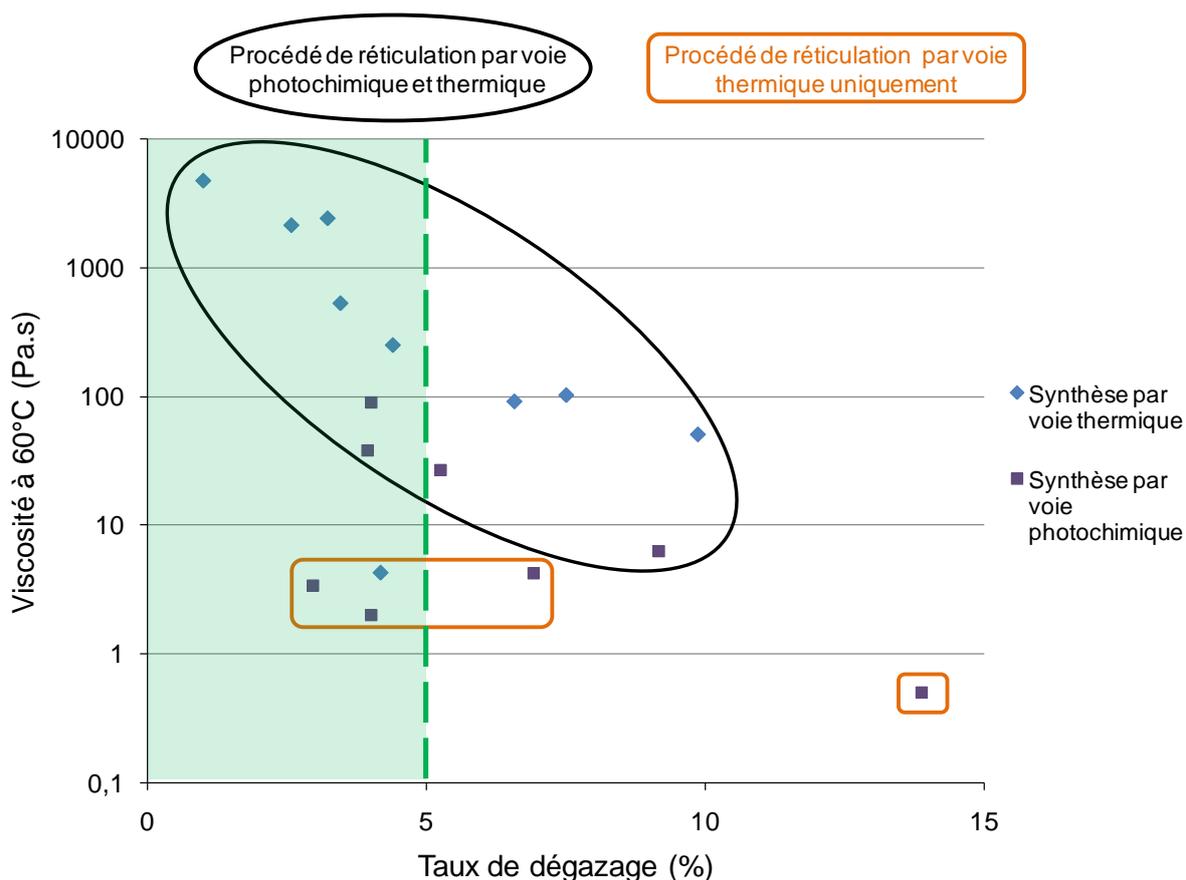


Figure 71. Viscosité à 60°C (échelle logarithmique) et taux de dégazage des oligomères réactifs synthétisés sur mesure. La ligne pointillée en vert délimite le domaine de copolymères dont le taux de dégazage est inférieur ou égal à 5%.

Le domaine de viscosité couvert est relativement étendu : de 4800 Pa.s à 0,5 Pa.s pour le moins visqueux. Le choix de l'oligomère réactif se fera suivant l'application envisagée : réticulation par voie thermique ou photochimique, viscosité compatible avec la méthode d'imprégnation...

6. RETICULATION PAR VOIE THERMIQUE (PROJET MESH)

Dans le cadre du Projet Mesh 2008, l'objectif est de réaliser un démonstrateur technologique dont la structure est composée de cordes en fibres PBO (contenant au centre une fibre de carbone) dans une gaine de PTFE. Les cordes sont imprégnées par « injection » avec une résine contenant un amorceur thermique puis rigidifiées thermiquement grâce à la chaleur dégagée par effet Joule en faisant passer un courant électrique dans la fibre de carbone. Le projet Mesh 2006 a permis la réalisation d'une structure bien rigidifiée avec la résine DER 330 et l'amorceur thermique BPH1 (Figure 72). L'étape suivante est donc de valider la polymérisation d'éléments d'une structure avec une résine qui ne dégage pas, en vue d'une polymérisation en chambre à vide d'une structure similaire.



Figure 72. Démonstrateur technologique dont la structure est réalisée avec la résine DER330 et l'amorceur thermique BPH1.

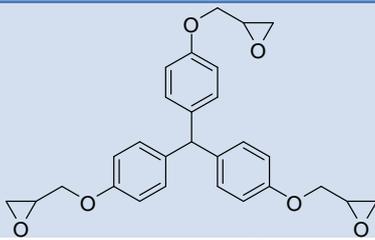
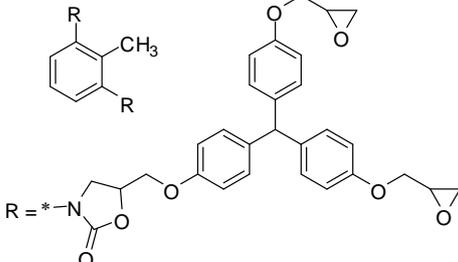
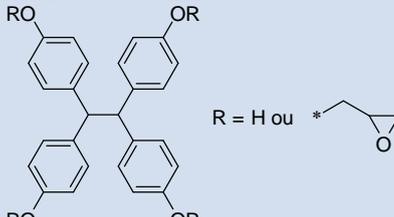
Pour ce faire, il s'agit de mettre au point une résine avec une viscosité proche de la DER 330 mais avec une faible teneur en composés volatils.

6.1. Choix des oligomères réactifs pour le projet Mesh

Le procédé d'imprégnation des cordes (par injection), nécessite l'utilisation de copolymères à très faible viscosité, compatibles avec un procédé de rigidification par voie thermique. Parmi les oligomères réactifs synthétisés sur mesure, ceux synthétisés avec des thiols comme agents de transfert répondent le mieux aux exigences en terme de viscosité. Le copolymère le plus intéressant est le CopoP12 dont la viscosité de 2 Pa.s à 60°C est compatible avec le procédé d'imprégnation par injection et dont le taux de dégazage est de 4%.

En complément des copolymères synthétisés sur mesure, nous avons cherché s'il existait des oligomères commerciaux possédant des fonctions réactives époxy qui serait susceptibles de répondre aux spécifications requises pour le Projet Mesh 2008.

Trois oligomères réactifs provenant du fournisseur Aldrich ont été étudiés : le tris(4-hydroxyphenyl)méthane triglycidyl éther (THPM-3GE), le tris(4-hydroxyphenyl)méthane triglycidyl éther 2,6-tolylène diisocyanate adduct (THPM-3GE-adduct) et le tetraphenyloléthane glycidyl éther (THPE-4GE). Ces trois résines sont solides à température ambiante. Leurs propriétés sont rassemblées dans le Tableau 53 et le Tableau 54.

Echantillon	Structure chimique	T _g (°C)	ATG*	Viscosité
THPM-3GE		16,2	-6,71%	35 Pa.s à 60°C
THPM-3GE-adduct		45 [♦]	-4,11%	47,3 Pa.s à 120°C
THPE-4GE		41 [♦]	-4,21%	10 Pa.s à 120°C

*Méthode Astrium : 6h à température ambiante puis rampe en température de 0,2°C.min⁻¹ jusqu'à 150°C, le tout sous une pression de 2 Pa.

[♦]T_g obtenue avec une rampe de température de 10°C.min⁻¹ de 150°C à 0°C.

Tableau 53. Propriétés des oligomères commerciaux étudiés.

Les taux de dégazage de ces trois composés commerciaux sont relativement faibles, mais le THPM-3GE-adduct et le THPM-4GE sont beaucoup trop visqueux pour l'application. Seul le THPM-3GE a donc été retenu. Cet oligomère a fait l'objet d'un essai de dégazage à l'ARCS et il passe la norme avec succès : TML = 0,66%, RML = 0,52% et CVCM = 0,08%.

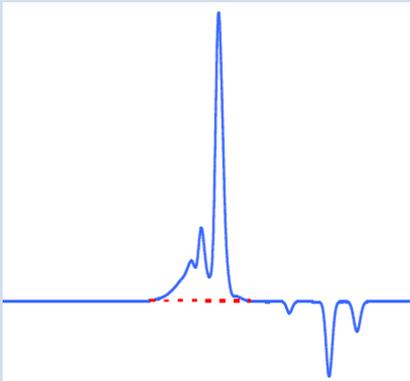
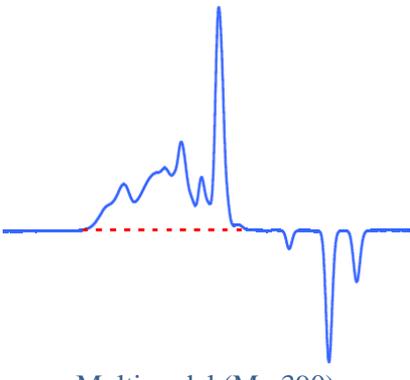
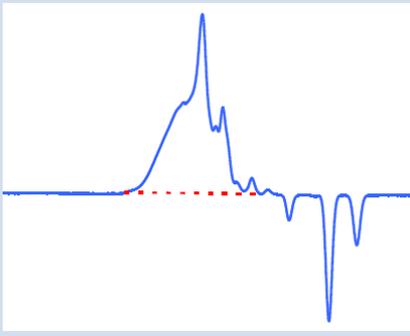
Echantillon	Pic CES	Mn	Mw	IP
THPM-3GE	 <p>Multimodal (Mp 390)</p>	460	550	1,2
THPM-3GE-adduct	 <p>Multimodal (Mp 390)</p>	810	3810	4,7
THPE-4GE	 <p>Multimodal (Mp 600)</p>	660	1060	1,6

Tableau 54. Chromatogrammes des oligomères commerciaux étudiés.

6.2. Stabilité en température des formulations

Il est essentiel pour les mélanges oligomère réactif / amorceur thermique de posséder une bonne stabilité thermique à la température d'injection lors du procédé d'imprégnation de la corde (le procédé est présenté sur la Figure 73). La température d'injection correspond à la température pour laquelle la résine a une viscosité de 1 Pa.s (Tableau 55).

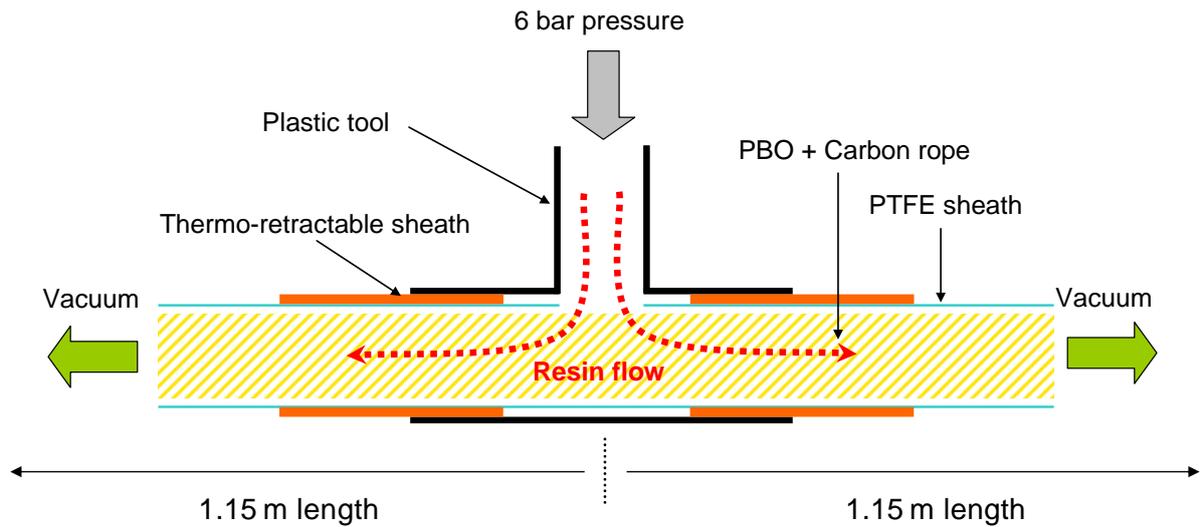


Figure 73. Procédé d'imprégnation des cordes de 2,3 m.

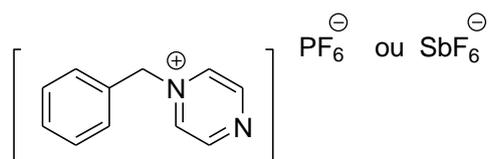
Résine	T°C d'injection (Viscosité 1 Pa.s)
THPM-3GE	90
CopoP10	48
CopoP11	81
CopoP12	72
PBE	77

Tableau 55. Température d'injection pour les différentes résines.

Des suivis de vieillissement sont donc réalisés en plaçant les formulations réactives (oligomère + amorceur thermique) dans une étuve à température contrôlée. L'évolution de la formulation est contrôlée par observation visuelle : changement de couleur, augmentation de la viscosité.

L'objectif était d'adapter la stabilité chimique de la résine en faisant varier le type et la concentration en amorceur thermique pour éviter tout déclenchement de réaction pendant l'imprégnation des cordes.

La réactivité de l'amorceur thermique latent peut être adaptée en changeant le contre-anion en fonction de la nature de la résine (hexafluoroantimonate plus réactif que hexafluorophosphate). Deux amorceurs thermiques sont donc utilisés : BPH1 et BPH2 (Schéma 35).



BPH1 : $C_{11}H_{11}N_2PF_6$, $M = 316 \text{ g.mol}^{-1}$

BPH2 : $C_{11}H_{11}N_2SbF_6$, $M = 406,75 \text{ g.mol}^{-1}$

Schéma 35. Amorceurs thermiques utilisés.

Les résines PBE et analogues sont plus réactives que les résines époxy aromatiques, qui sont plus réactives que les copolymères GMA. L'objectif est, en changeant la réactivité du centre actif (PF_6 vs SbF_6) et la concentration en amorceur, de déterminer les meilleurs mélanges (résine et amorceur) qui seront suffisamment réactifs pour permettre à des échantillons de subir une polymérisation à un niveau satisfaisant dans des conditions fixées de traitement sans risque de durcissement en cours de fabrication ou de stockage (Figure 74).

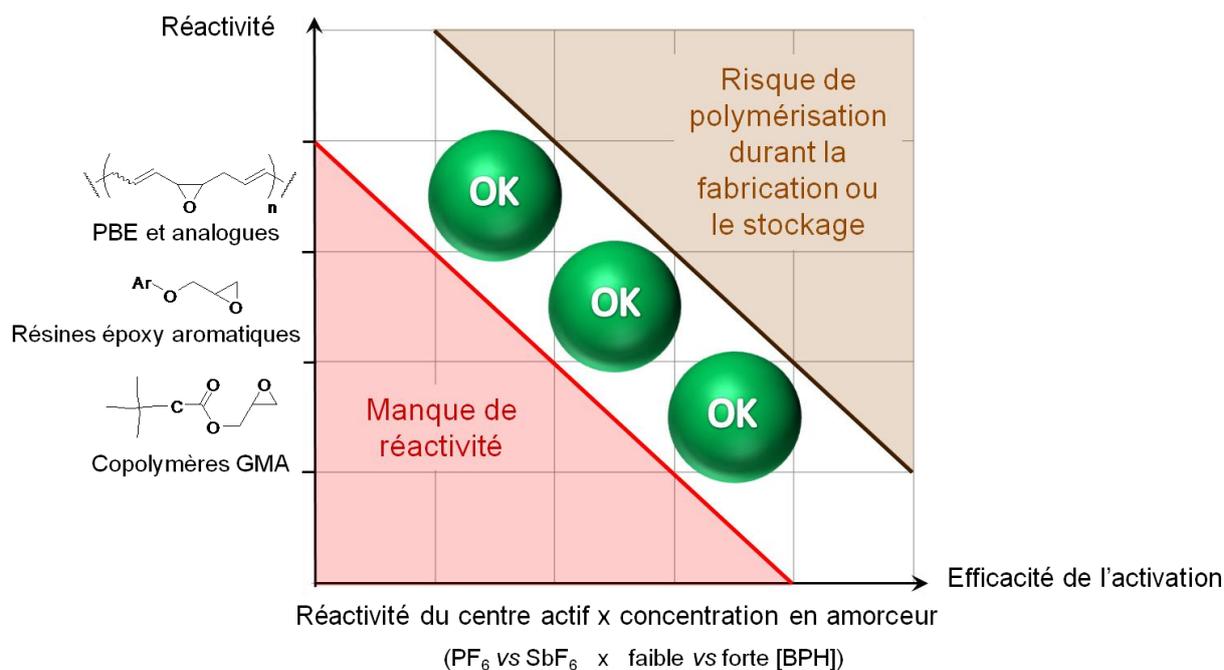


Figure 74. Recherche des meilleurs mélanges (résine + amorceur) en fonction de la réactivité de la résine et de l'efficacité de l'activation.

A la température d'injection (viscosité de 1 Pa.s), il faut entre 10 et 14h pour imprégner une corde de 2,3 m de long avec la résine THPM-3GE et entre 2 et 3h avec le CopoP12.

Les résultats des essais de stabilité thermique de diverses formulations réactives sont rassemblés dans le Tableau 56.

Résine	Teneur en BPH (pcr)	T°C	Stabilité	Respect des exigences
CopoP09	2,5 BPH2	80	> 2 jours	Très bien
CopoP12	3 BPH2	90	> 40h	Très bien
CopoP12	4 BPH2	90	> 34h	Très bien
THPM-3GE	2 BPH2	90	< 15h	Non
THPM-3GE	2 BPH1	90	< 20h	Non
THPM-3GE	1 BPH1	90	> 20h	Bien
THPM-3GE	0,5 BPH1	90	< 40h	Très bien
THPM-3GE	0,5 BPH2	100	< 15h	Non
THPM-3GE	0,25 BPH2	100	> 20h	Bien
PBE	2 BPH2	60	< 2h	Non
PBE	0,5 BPH1	60	< 25h	Non

Tableau 56. Stabilité thermique de différentes formulations réactives (résine + amorceur thermique) (BPH1 avec l'anion PF_6^- et BPH2 avec SbF_6^-).

La résine PBE est beaucoup trop réactive. En choisissant le bon amorceur thermique, la résine THPM-3GE s'avère suffisamment stable à la température d'injection. Les copolymères GMA sont très stables même à des températures supérieures à la température d'injection et même avec de fortes teneurs en amorceur thermique.

6.3. Réactivité

Afin de déterminer la température de déclenchement de la polymérisation et de comparer les différentes formulations du point de vue de la réactivité, une série d'expériences comparatives a été réalisée par calorimétrie différentielle.

Le seuil de déclenchement a été déterminé par mesure DSC : rampe de température - 80°C à 270°C, en creusets hermétiques, sous gaz azote. Un thermogramme représentatif est présenté Figure 75 pour illustrer le profil calorimétrique et la détermination du seuil de déclenchement caractéristique. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 57.

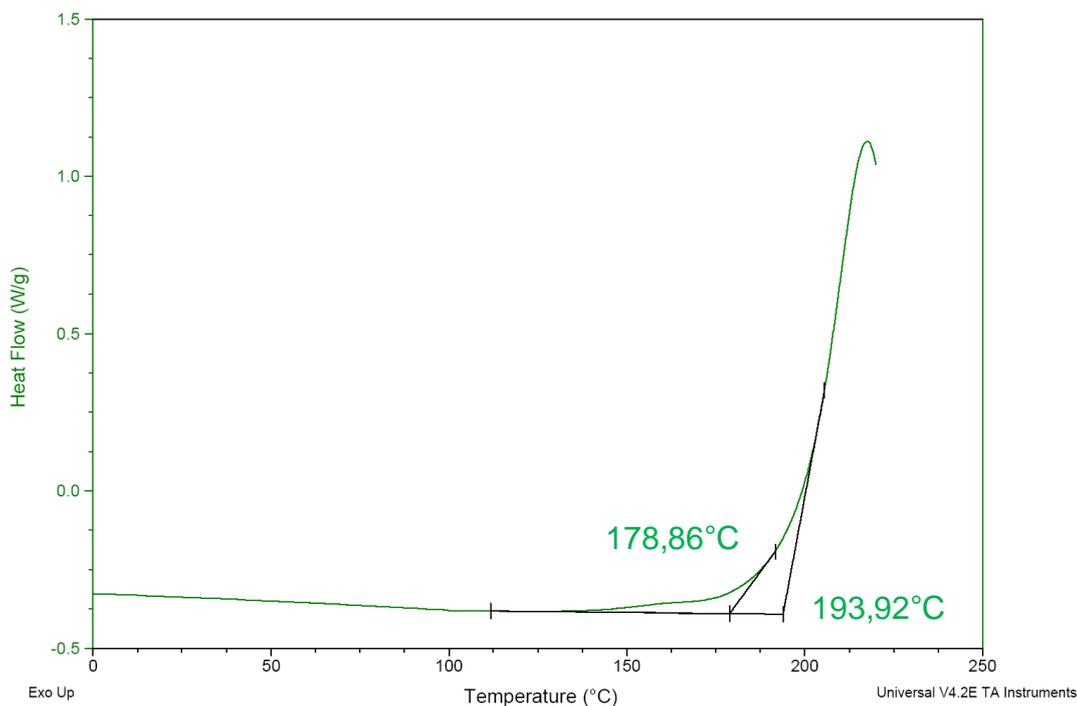


Figure 75. Thermogramme du CopoP09 + 2,5 pcr de BPH2 : Seuil de déclenchement T = 179°C.

Résine	Teneur en amorceur (pcr)	Seuil de déclenchement (°C)
CopoP09	5 BPH2	150
CopoP09	2,5 BPH2	179
CopoP11	3 BPH2	207
CopoP12	3 BPH2	164
CopoP12	4 BPH2	167
THPM-3GE	1 BPH2	146
THPM-3GE	0,5 BPH1	157
THPM-3GE	1 BPH1	155
THPM-3GE	2 BPH1	154
THPM-3GE	0,25 BPH2	156
DER330	5 BPH2	125
PBE	2 BPH1	120

Tableau 57. Détermination du seuil de déclenchement de la polymérisation par DSC (BPH1 avec l'anion PF_6^- et BPH2 avec SbF_6^-).

En parallèle des barreaux ont été réalisés avec différentes formulations (Tableau 58). La résine THPM-3GE étant solide à température ambiante, l'apparente dureté des barreaux polymérisés peut s'avérer trompeuse. C'est pourquoi, après le recuit et après refroidissement à température ambiante, les barreaux subissent un deuxième recuit de 30 min à 60°C afin de s'assurer du degré de polymérisation suffisant de ces derniers.

Résine	Teneur en BPH (pcr)	Durée et T°C de cuisson	Observations
THPM-3GE	0,5 BPH1	2h à 150°C + 30min à 60°C	Barreau liquide en sortie d'étuve et se fluidifie pendant le recuit
THPM-3GE	0,5 BPH1	2h à 170°C + 30min à 60°C	Barreau liquide en sortie d'étuve et se fluidifie pendant le recuit
THPM-3GE	0,5 BPH1	2h à 180°C + 30min à 60°C	Barreau liquide en sortie d'étuve et se fluidifie pendant le recuit
THPM-3GE	1 BPH1	2h à 180°C + 30min à 60°C	Barreau liquide en sortie d'étuve et se fluidifie pendant le recuit
THPM-3GE	0,5 BPH2	2h à 180°C + 30min à 60°C	Barreau solide en sortie d'étuve et le reste pendant le recuit
CopoP12	3 BPH2	2h à 170°C + 30min à 60°C	Barreau solide en sortie d'étuve mais assez flexible (flèche ≈1cm)
CopoP12	3 BPH2	2h à 180°C + 30min à 60°C	Barreau solide en sortie d'étuve mais assez flexible (flèche ≈1cm)
CopoP12	4 BPH2	2h à 180°C + 30min à 60°C	Barreau solide en sortie d'étuve mais assez flexible (flèche ≈1cm)

Tableau 58. Réalisation de barreaux avec différentes formulations réactives (résine + amorceur thermique) (BPH1 avec l'anion PF_6^- et BPH2 avec SbF_6^-).

Le second recuit à 60°C a révélé le degré de polymérisation insuffisant de la THPM-3GE avec l'amorceur thermique contenant le contre-anion de plus faible réactivité. Les barreaux réalisés à l'aide de cet amorceur se sont en effet partiellement fluidifiés dès cette température. Ainsi, il est primordial d'utiliser l'amorceur thermique le plus réactif pour la polymérisation des cordes. Cependant les essais de stabilité à la température d'injection ont montré que seule une formulation contenant 0,25 pcr de BPH2 ($NaSbF_6$) convenait aux exigences requises.

6.4. Propriétés mécaniques des matériaux obtenus

Certains des barreaux réalisés précédemment ont été analysés en DMA afin de déterminer les propriétés thermomécaniques des matériaux obtenus. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 59. Deux thermogrammes sont présentés Figure 76 et Figure 77.

Résine	BPH2 (pcr)	Traitement	T _m (°C) (Chute E')	T _g (°C) (Max E'')	T _g Tan δ (°C)
THPM-3GE	0,5	2h 180°C + 30 min 60°C	64	94	139
THPM-3GE	0,5	2h 180°C + 30 min 60°C	60	93	146
CopoP12	3	2h 180°C + 30 min 60°C	-23	11	48
CopoP12	4	2h 180°C + 30 min 60°C	-20	8	45

Tableau 59. Résultats des analyses DMA réalisés sur des barreaux.

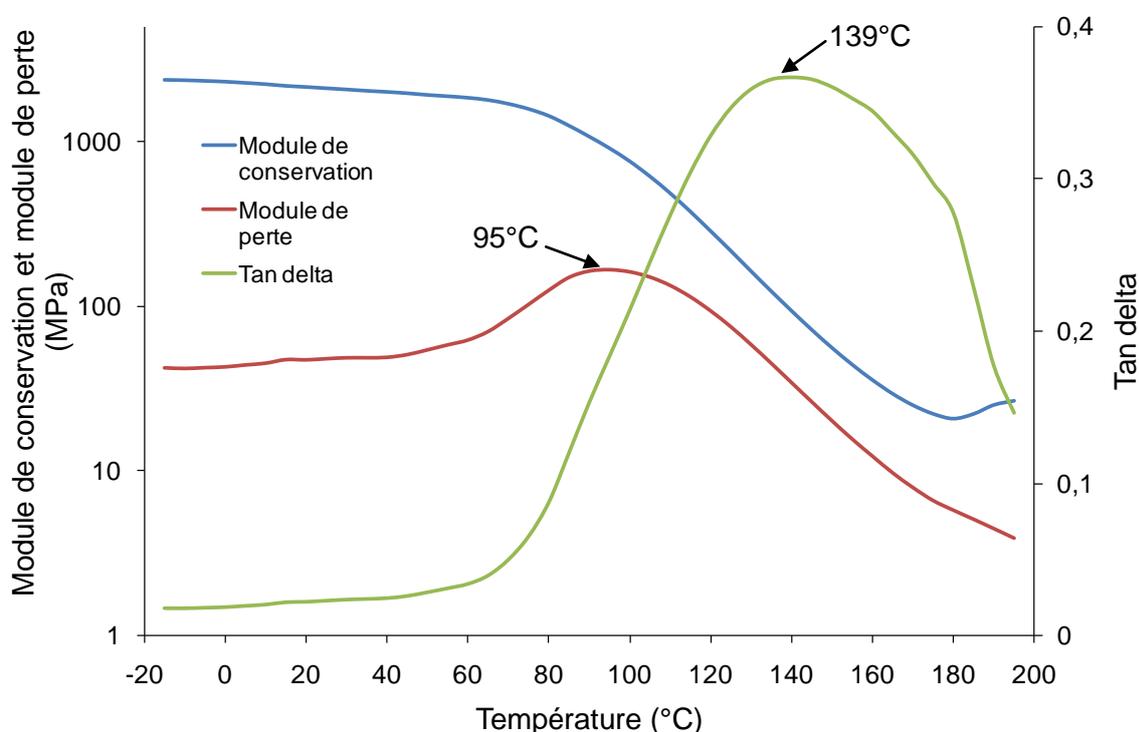


Figure 76. Thermogramme de l'échantillon THPM-3GE contenant 0,5 pcr de BPH2 (traitement : 2h à 180°C et 30 min à 60°C).

Les résultats obtenus avec la résine commerciale THPM-3GE sont très intéressants. La température maximum de service est définie comme étant $T = 35^{\circ}\text{C}$.

Les T_g obtenues avec le CopoP12 sont plus faibles et le module du matériau va évoluer notablement dans le domaine de la température de service. L'épaule visible sur le pic de $\tan \delta$ peut être caractéristique d'une polymérisation incomplète, de la poursuite de l'évolution chimique du matériau, ou d'une autre réaction.

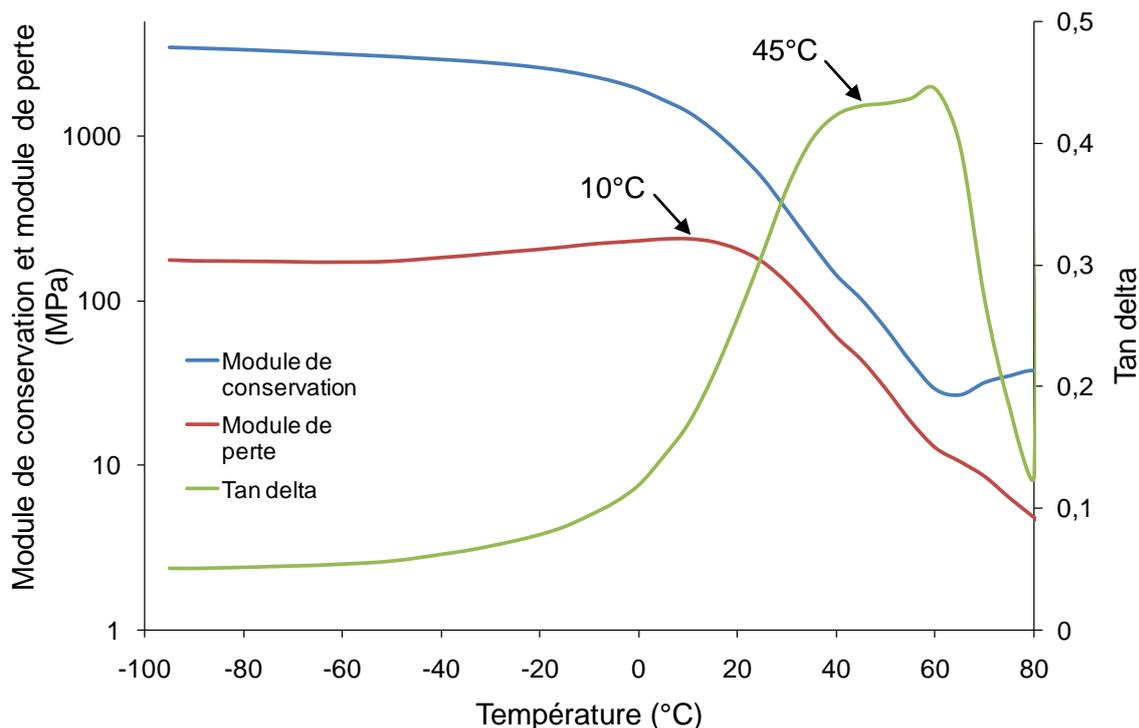


Figure 77. Thermogramme de l'échantillon CopoP12 contenant 4 pcr de BPH2 (traitement : 2h à 180°C et 30 min à 60°C).

6.5. Essais de polymérisation sous vide

Des essais de polymérisation sous vide ont été réalisés à Astrium-ST. Les analyses ATG ont été effectuées dans les conditions suivantes : 48h à température ambiante, rampe de 5°C.min⁻¹ jusqu'à 180°C, 2h à 180°C, refroidissement jusqu'à la température ambiante puis 8h à température ambiante. Toute l'analyse se fait sous une pression de 2 Pa (0,02 mbar). Ensuite une mesure DSC est réalisée (rampe de 10°C.min⁻¹ de -50°C à 250°C) pour déterminer la T_g ainsi que l'enthalpie résiduelle de polymérisation. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 60.

Résine	BPH2 (pcr)	ATG 48h à T _{amb}	ATG 2h à 180°C	T _g (°C)	ΔH _{résiduel} (J.g ⁻¹)	π (%)
THPM-3GE	0,25	de 0% à -0,25%	de 0,25% à -23,6%			
CopoP12	4	de 0% à -0,84%	de 0,84% à -11,8%	41	2,3	99

Tableau 60. Essais de polymérisation sous vide pour les résines THPM-3GE et CopoP12 (amorceur thermique BPH2).

Après 48h sous vide, à température ambiante, le taux de dégazage se stabilise à de très faibles valeurs (< 1%).

6.6. Bilan

Les nécessités du projet Mesh 2008 étaient de mettre au point un oligomère réactif de très faible viscosité (imprégnation des fibres par injection), réticulable par voie thermique et présentant une teneur en composés volatils compatible pour un usage spatial. L'utilisation de thiols comme agents de transfert a permis de synthétiser, par voie photochimique, des copolymères répondant aux besoins de ce projet.

Les formulations réactives comprenant le copolymère et l'amorceur thermique latent (BPH) se sont de plus montrées très stables en température et ce même à des températures supérieures à la température d'injection, et même à de fortes teneurs en BPH.

L'oligomère commercial (THPM-3GE) est beaucoup plus visqueux et moins stable en température que les copolymères synthétisés sur mesure. Cependant les propriétés thermomécaniques des matériaux obtenus avec le THPM-3GE sont meilleures. Les T_g obtenues avec les copolymères sont faibles et le module du matériau va évoluer dans le domaine de température de service.

Afin d'améliorer la réactivité et les propriétés thermomécaniques, de nouvelles synthèses pourraient être réalisées en augmentant la quantité de GMA.

7. RETICULATION PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE (PROJET ULS)

Dans le cadre du Projet *Ultra-Light Structures* (ULS), il s'agit de mettre au point une résine époxy capable de rigidifier, par voie photochimique (avec CyFeAr), un composite multicouche dans le but de fabriquer un démonstrateur de panneaux solaires.

Le premier plan d'expériences a permis d'élaborer des copolymères répondant très bien aux critères du Projet Mesh. Cependant il s'avère que la présence de fonctions thiol ou thioéther inhibe le processus de photopolymérisation cationique. Les copolymères précédemment synthétisés en utilisant des thiols comme agents de transfert ne peuvent donc pas être utilisés pour le Projet ULS.

7.1. Imprégnation du tissu de fibres de verre par transfert

Une méthode d'imprégnation du tissu de fibres de verre par transfert a été mise au point par Astrium-ST. Ce procédé se caractérise par plusieurs étapes :

- ✓ dépôt de la résine sur un support de transfert (Figure 78);
- ✓ passage d'un peigne sur la surface traitée afin de calibrer la quantité de résine nécessaire à l'imprégnation du tissu de verre ;
- ✓ dépose du support imprégné sur le tissu de verre ;
- ✓ transfert de la résine sous vide (à la température souhaitée) et réalisation du pré-imprégné (Schéma 36).

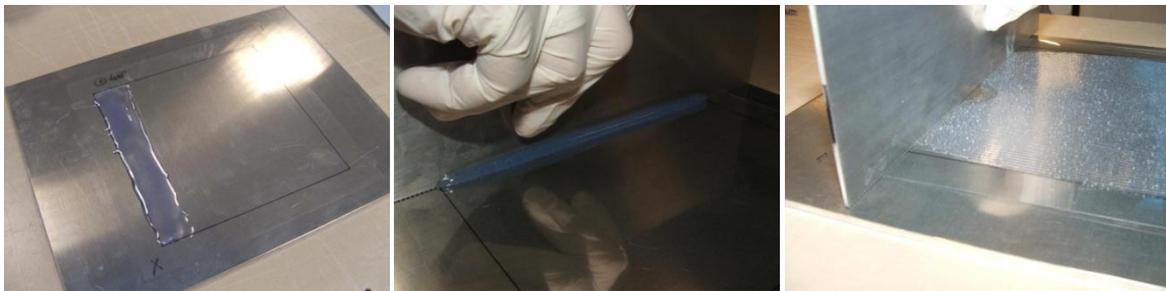


Figure 78. Dépôt de la résine sur le support de transfert.

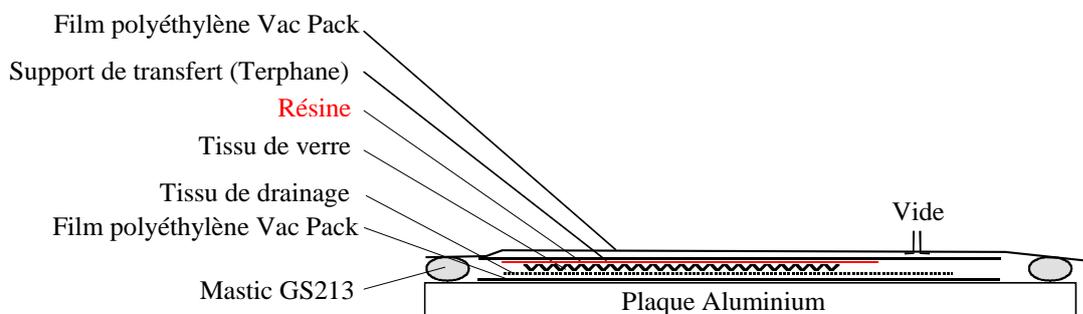


Schéma 36. Disposition des différents matériaux lors de l'étape de transfert.

Les pré-imprégnés doivent avoir un taux d'imprégnation en masse proche de 35%.

Ce nouveau procédé va permettre d'utiliser des copolymères dont la viscosité était trop élevée pour une application au pinceau.

Un pré-imprégné à base du CopoP06 a pu être fabriqué sans réelle difficulté. Ce dernier présente un tack suffisant pour l'application visée : il colle parfaitement sur lui-même ainsi que sur le film polyimide protecteur.

7.2. Choix de la résine pour ULS

Grâce à au procédé d'imprégnation mis au point par Astrium-ST, le CopoP06 se révèle être le meilleur candidat. Son taux de dégazage et sa viscosité sont maintenant tout à fait compatibles avec l'application envisagé.

Entre les essais préliminaires et le choix du copolymère réactif, les conditions d'irradiation ont évolué (perte de puissance de la lampe). Nous avons reproduit la synthèse du CopoP06 (mais à plus grande échelle) afin de pouvoir fournir la résine dans les délais et en quantité suffisante. Le copolymère synthétisé en grande quantité correspond au CopoP13 (Tableau 61), dont les propriétés diffèrent légèrement de celles du CopoP06 : taux de dégazage identique mais viscosité un peu plus élevée (Tableau 62).

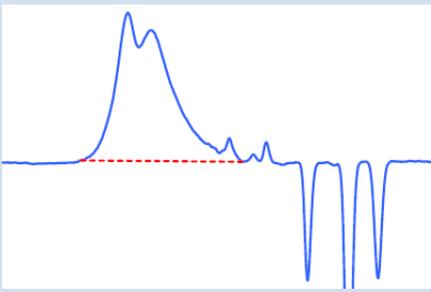
Echantillon	Pic CES	M _n	M _w	IP	Synthèse
CopoP13	 (M _p 4970)	3100	8920	2,9	<ul style="list-style-type: none"> ✓ sur 3 x 675 g ✓ Monomères à 20% dans AcOEt ✓ 1% Amorceur ✓ 2h Irradiation

Tableau 61. Chromatogramme et conditions de synthèse du CopoP13.

Echantillon	F _{GMA}	T _g (°C)	ATG*	ATG ARCS	Viscosité à 60°C (Pa.s)
CopoP13	0,46	-16	-4%	TML 1,46% RML 1,32% CVCM 0,15%	90

*Méthode Astrium : 6h à température ambiante puis rampe en température de 0,2°C.min⁻¹ jusqu'à 150°C, le tout sous une pression de 2 Pa.

Tableau 62. Propriétés du CopoP13 (synthèse par voie photochimique, irradiation 1h Rayonet, f_{GMA} = 0,43, monomères à 20% en masse dans l'AcOEt et 1% d'amorceur).

7.3. Suivis de la cinétique de photolyse de l'amorceur dissous dans le CopoP13

Le copolymère CopoP13 est assez visqueux à T_{amb} ce qui ne facilite pas la préparation d'une formulation avec l'amorceur. Or, les résultats obtenus lors des suivis de photolyse et

des essais de polymérisation, indiquent qu'il est primordial d'avoir le meilleur état possible de dispersion de l'amorceur dans le copolymère.

C'est pourquoi des essais de mélange de l'amorceur dans le copolymère ont été réalisés par Astrium-ST à l'aide d'un mélangeur planétaire. Ce type d'appareil permet de solliciter la matière avec des contraintes de cisaillement élevées sans pour autant trop la chauffer. La durée du mélange est de 30 secondes (avec possibilité de multiplier les passages afin d'obtenir les résultats escomptés).

Un premier essai de mélange a été réalisé avec le CopoP13 à température ambiante, non préchauffé. Mais l'amorceur ne pénètre pas le copolymère et la poudre reste en surface. Un deuxième essai a consisté à chauffer initialement le CopoP13, à 80°C, durant 5 minutes (afin d'homogénéiser la viscosité du produit dans le creuset en plastique). Le creuset est sorti de l'étuve, quelques tours de spatule ont été donnés, et ensuite ce dernier est placé dans le mélangeur. Après 3 passages, les résultats sont très satisfaisants (Figure 79).



Figure 79. Réalisation du mélange CopoP13 + 3 pcr de CyFeAr à l'aide d'un mélangeur planétaire (préchauffage de la résine à 80°C, puis 3 passages de 30s chacun dans le mélangeur).

Un suivi de la cinétique de photolyse du photo-amorceur à 3 pcr dans le CopoP13 est présenté Figure 80. La source lumineuse utilisée est une guirlande de DELs placée dans un tube en matériau composite afin de modéliser les phénomènes de réflexion (photo du montage sur la Figure 81). La bande d'absorption caractéristique du photo-amorceur diminue jusqu'à quasiment disparaître et le blanchiment de l'échantillon est observé.

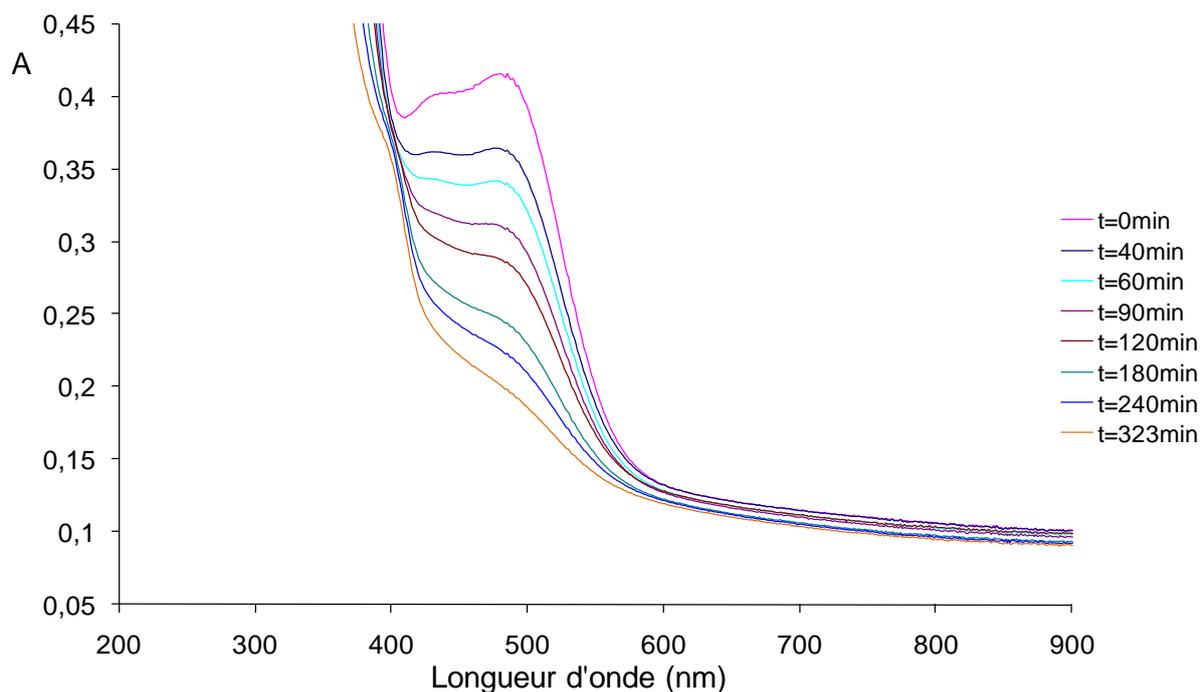


Figure 80. Suivi par spectroscopie UV/visible de la photolyse de l'amorceur CyFeAr à 3 pcr dans la résine CopoP13 (Formulation réalisée à l'aide du mélangeur planétaire, Irradiation guirlande de DELs avec filtre Kapton d'épaisseur 25 μm , $T = 50^\circ\text{C}$, épaisseur de l'échantillon 200 μm).

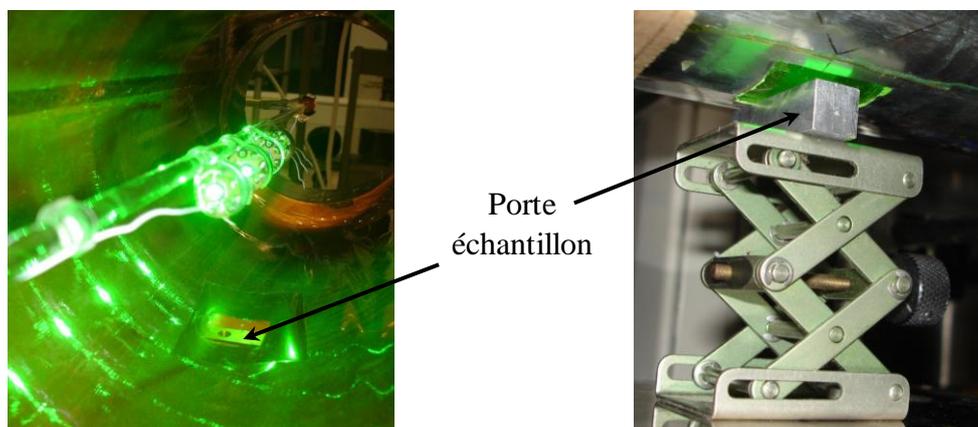


Figure 81. Montage utilisé lors de l'irradiation de l'échantillon avec la guirlande de DELs (porte-échantillon utilisé pour le suivi de la cinétique de photolyse de l'amorceur par spectroscopie UV/visible).

La bonne dispersion de l'amorceur dans le copolymère est indispensable au bon déroulement de la photolyse ainsi que pour permettre aux matériaux réalisés d'être bien polymérisés à cœur. Des données quantitatives ($t_{1/2}$, constante de vitesse) pourront donc être obtenues à partir de ces suivis cinétiques de photolyse de l'amorceur en mélange avec les oligomères réactifs synthétisés sur mesure.

7.4. Essais de polymérisation et analyses DSC

Les essais de polymérisation sont réalisés en plaçant entre 6 et 14 mg de formulation dans un creuset. Le creuset est ensuite placé sous la source lumineuse (projecteur ou guirlande DELs) avec un film de K25. Après irradiation, le creuset est placé dans une étuve à température contrôlée. Puis l'échantillon est analysé en DSC afin de déterminer l'enthalpie résiduelle de polymérisation (creuset hermétique, rampe $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de -70°C à 250°C).

L'épaisseur de l'échantillon à l'intérieur du creuset est déterminée grâce aux dimensions de ce dernier. L'intérieur d'un creuset correspond à un cylindre d'environ 3,5 mm de diamètre. La hauteur est donc déterminée grâce à l'Équation 21.

$$V = \frac{\pi(3,5)^2}{4} \times h$$

Équation 21.

Les taux de conversion sont calculés en prenant comme référence l'enthalpie de polymérisation d'un échantillon cru de CopoP13 + 3 pcr de CyFeAr ($\Delta H_{\text{polymérisation}} = 170,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) et en utilisant l'Équation 22.

$$\pi = \frac{\Delta H_{\text{polymérisation}} - \Delta H_{\text{résiduel}}}{\Delta H_{\text{polymérisation}}}$$

Équation 22.

7.4.1. Source lumineuse : projecteur

L'enthalpie maximum moyenne de polymérisation pour le CopoP13 avec 3 pcr de CyFeAr est de $170,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (valeur moyenne calculée à partir de deux mesures DSC sur une formulation crue).

L'irradiation sous le projecteur (projecteur 150W à 10 cm avec K25) n'induit aucune polymérisation de l'échantillon ($\pi < 5\%$). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 63.

Irradiation Proj. (10 cm + K25)	Recuit	Masse de l'échantillon (mg)	Epaisseur approximative (mm)	T _g (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	π (%)
Non	Non	11,83	1,2	-17,5	168,4	-
Non	Non	7,37	0,8	-16,2	173	-
30min	Non	6,38	0,7	-14,5	170,2	0
30min	Non	9,84	1	-15,7	168	1
1h	Non	12,28	1,3	-16,6	162,3	5
1h	Non	13,13	1,4	-15,5	169,6	0
1h	1h à 100°C	8,49	0,9	-7,86	42,5	75
2h	1h à 100°C	11,62	1,2	-8,74	33	80

Tableau 63. Détermination du taux de conversion à partir des enthalpies résiduelles déterminées par DSC pour des échantillons CopoP13 + 3 pcr de CyFeAr (Irradiation projecteur 150W avec K25).

Les taux de conversion obtenus en utilisant le projecteur (150W) sont très élevés : 75% de conversion après 1h d'irradiation et un recuit d'1h à 100°C et 80% après 2h d'irradiation et 1h à 100°C.

7.4.2. Source lumineuse : guirlande de DELs

Les mêmes essais sont réalisés en utilisant comme source d'irradiation non plus le projecteur mais la guirlande de DELs dans le tube. Les réglages sont les suivants : 12V et 175 mA. L'irradiation est réalisée avec comme filtre du K25.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 64.

Irradiation Guirlande DELs + tube (+K25)	Recuit	Masse de l'échantillon (mg)	Epaisseur approximative (mm)	T _g (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	π (%)
15min	30min à 80°C	8,17	0,8	-14	136,6	20
30min	30min à 80°C	13,13	1,3	-14,8	155,6	9
1h	30min à 80°C	12,98	1,3	-13	166,2	3
2h	30min à 80°C	6,31	0,7	-10,8	118,9	30
15min	1h à 80°C	8,19	0,8	-12,2	145,4	15
30min	1h à 80°C	8,22	0,8	-16,4	126,7	26
1h	1h à 80°C	10,13	1	-15,2	154,5	9
2h	1h à 80°C	6,62	0,7	-12,6	120,3	30
15min	2h à 80°C	9,97	1	-11,7	164,1	4
30min	2h à 80°C	8,09	0,8	-12,8	129,8	24
1h	2h à 80°C	9,49	1	-14	130,3	24
2h	2h à 80°C	8,78	0,9	-11	129,7	24

Tableau 64. Détermination du taux de conversion à partir des enthalpies résiduelles déterminées par DSC pour des échantillons CopoP13 + 3 pcr de CyFeAr (Irradiation guirlande DELs dans tube avec K25 et recuit à 80°C).

L'utilisation de la guirlande de DELs comme source d'irradiation associée à un recuit à 80°C ne permet pas d'obtenir des taux de conversion suffisants ($\pi \leq 30\%$).

D'autres essais sont donc réalisés en choisissant une température de recuit plus élevée : 100°C (Tableau 65).

Irradiation Guirlande DELs + tube (+K25)	Recuit	Masse de l'échantillon (mg)	Epaisseur approximative (mm)	T _g (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	π (%)
1h	30min à 100°C	10,65	1,1	-14	122,8	28
1h	1h à 100°C	12,87	1,3	- 12,57	117,3	31
2h	1h à 100°C	13,95	1,4	-12,8	124,8	27

Tableau 65. Détermination du taux de conversion à partir des enthalpies résiduelles déterminées par DSC pour des échantillons CopoP13 + 3 pcr de CyFeAr (Irradiation guirlande DELs dans tube avec K25 et recuit à 100°C).

Augmenter la température de recuit de 20°C n'améliore pas les taux de conversion.

7.4.3. Essais de polymérisation avec une épaisseur réduite

En plaçant environ 10 mg de formulation dans le creuset, l'épaisseur de l'échantillon est d'environ 1 mm. Cette épaisseur relativement importante peut, à cause d'effets d'écran, pénaliser la réaction de photolyse qui de plus ne conduit pas à un blanchiment de la formulation.

Pour minimiser cet effet d'écran, des essais de polymérisation sont réalisés en ne plaçant qu'environ 4 mg de formulation dans le creuset (soit une épaisseur d'environ 400 μm). Les résultats sont présentés dans le Tableau 66.

Irradiation Guirlande DELS + tube (+K25)	Recuit	Masse de l'échantillon (mg)	Epaisseur approximative (μm)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	π (%)
1h	1h à 100 $^{\circ}\text{C}$	3,89	400	-10,43	61,4	64
1h	1h à 80 $^{\circ}\text{C}$	4,51	470	-9,9	89,1	48

Tableau 66. Détermination du taux de conversion à partir de l'enthalpie résiduelle déterminée par DSC pour un échantillon CopoP13 + 3 pcr CyFeAr en minimisant l'épaisseur (3,89 mg dans le creuset) (Irradiation guirlande DELs dans tube avec K25 et recuit à 80 $^{\circ}\text{C}$ et 100 $^{\circ}\text{C}$).

Le taux de conversion obtenu avec le CyFeAr après 1h d'irradiation et 1h de recuit à 100 $^{\circ}\text{C}$ est très satisfaisant ($\pi = 64\%$). En abaissant la température de recuit de 20 $^{\circ}\text{C}$, le taux de conversion est de 48%.

7.4.4. Bilan des essais de polymérisation

Les analyses DSC nous ont permis d'obtenir des informations quantitatives sur la polymérisation (en couches relativement épaisses d'environ 1 mm) : influence de la source lumineuse utilisée, du temps d'irradiation, des conditions de recuit et de la nature de l'amorceur.

Le fait que les taux de conversion obtenus avec comme source lumineuse la guirlande de DELs soient plus faibles qu'avec le projecteur peut facilement être expliqué :

- ✓ tout d'abord dans les conditions d'irradiation utilisées (avec K25), l'intensité lumineuse du projecteur est 30 fois plus importante (~ 28000 lux pour le projecteur et seulement 950 lux pour la guirlande) ;

- ✓ la configuration du creuset lors de l'irradiation sous la guirlande de DELs pénalise la photolyse : l'échantillon ne voit pas une partie de la lumière incidente (celle provenant des diodes adjacentes à la diode sous laquelle se trouve l'échantillon) en raison de la hauteur du rebord du creuset ($> 1\text{mm}$).

De plus du fait de l'effet d'écran dû à l'épaisseur de l'échantillon dans le creuset ($\sim 1\text{mm}$), la photolyse est fortement pénalisée. Avec un échantillon dont l'épaisseur se rapproche d'un pré-imprégné (2 plis de tissu de verre), soit environ $400\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, le taux de conversion est très satisfaisant après 1h d'irradiation sous la guirlande de DELs et 1h de recuit à 100°C (avec CyFeAr).

7.5. Bilan

Le projet ULS nécessitait la mise au point d'un oligomère réactif compatible avec un procédé de réticulation par voie photochimique, en utilisant le CyFeAr. Les copolymères synthétisés avec des thiols comme agents de transfert s'étant révélés incompatibles avec une activation photochimique, nous nous sommes tournés vers des oligomères synthétisés sans thiol. Avec un TML de seulement 1,46%, pour un composite dont le taux d'imprégnation est relativement élevé (50%), et une viscosité de $90\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ à 60°C , le CopoP13, synthétisé à grande échelle par voie photochimique, répondait tout à fait aux attentes. Des essais de polymérisation ont de plus montré qu'avec 1h d'irradiation sous la guirlande de DELs (avec un filtre de Kapton d'épaisseur $25\ \mu\text{m}$) et 1h de recuit à 100°C , le taux de conversion atteignait les 64% pour une épaisseur d'échantillon d'environ $400\ \mu\text{m}$. Ces résultats sont donc très encourageants quant à la faisabilité de la rigidification d'un composite multicouche dans le but de fabriquer un démonstrateur de panneaux solaires (Figure 82).

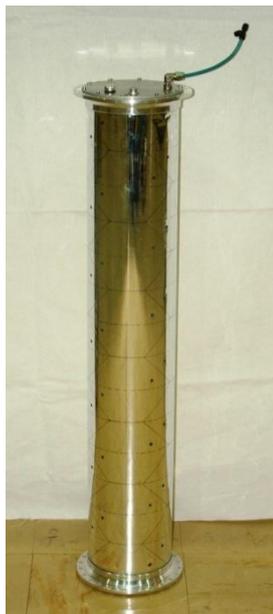


Figure 82. Démonstrateur réalisé dans le cadre du projet ULS (matériau composite à matrice CopoP13 + 3 pcr de CyFeAr).

8. CONCLUSION DU CHAPITRE 3

De nombreux oligomères réactifs ont été synthétisés par polymérisation radicalaire en solution, soit par voie thermique soit par voie photochimique, en faisant varier la nature et la quantité d'amorceur, le solvant, la présence ou non d'agent de transfert et la nature et la quantité d'agent de transfert.

Les inconvénients de la voie thermique (notamment la durée de la synthèse -24h-) nous ont conduit à privilégier la voie photochimique pour synthétiser les copolymères Poly(GMA-co-BA). La méthode de réprécipitation, utilisée lors des synthèses par voie thermique, a certes permis d'avoir des copolymères purs mais cette méthode s'est révélée longue et difficile à mettre en œuvre pour de grandes quantités de mélange réactionnel. C'est pourquoi nous avons choisi de dévolatiliser les oligomères en les mettant sous vide et à une température contrôlée. Cette méthode permet de bien éliminer les composés volatils mais nécessite d'arrêter la synthèse à des niveaux de conversion élevés pour éviter les réactions secondaires lors de la dévolatilisation du composé qui peuvent détériorer le copolymère (épaulement vers les fortes masses préjudiciable à la viscosité).

L'utilisation de thiols comme agents de transfert s'est révélée particulièrement efficace pour obtenir des composés à faible masse molaire et possédant des taux de dégazage très faibles. Du fait de leur faible viscosité, ces oligomères peuvent être utilisés dans le cadre de projets ESA nécessitant une imprégnation des fibres par injection. Cependant les oligomères

présentant des fonctions thiol ou thioéther se sont révélés être incompatibles avec un procédé de réticulation par voie photochimique avec l'amorceur CyFeAr. Seul un procédé de réticulation par voie thermique (amorceur BPH) est efficace avec ce type de composés.

Les oligomères réactifs synthétisés sans thiol présentent des compromis viscosité / dégazage très intéressants et sont quant à eux tout à fait compatibles avec des procédés de réticulation par voie photochimique ou thermique. Leur viscosité est compatible avec un procédé d'imprégnation des fibres par transfert.

Pour les formulations réactives copolymère + amorceur photochimique, les cinétiques de photolyse et de polymérisation peuvent facilement être suivies en utilisant des techniques d'analyse adaptées.

Les propriétés thermomécaniques des matériaux obtenus mériteraient d'être améliorées soit en augmentant la quantité de GMA ou pourquoi pas en ajoutant un terpolymère. A ce jour les caractéristiques thermomécaniques des réseaux obtenus n'ont pas été complètement déterminées ni optimisées.

CHAPITRE 4 : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. Dans une première partie, les synthèses organiques du photo-amorceur et de l'amorceur thermique latent sont détaillées, ainsi que les méthodes de synthèse sur mesure des copolymères Poly(GMA-co-BA).

Dans les parties suivantes, les sources lumineuses, la préparation des formulations, leur réticulation par voie thermique ou photochimique ainsi que la caractérisation des résines crues et des matériaux réticulés sont présentées. Une part importante est attribuée à la spectroscopie infrarouge largement utilisée tant pour des suivis cinétiques de polymérisation que pour déterminer les taux de conversion des résines époxy réticulées.

1. SYNTHÈSES

Les deux amorceurs utilisés pour la réticulation des résines époxy ont été synthétisés au laboratoire : pour la voie photochimique il s'agit d'un composé organométallique et l'amorceur thermique est un sel d'onium.

De nombreuses synthèses sur mesure d'oligomères de type Poly(GMA-co-BA) ont également été réalisées.

1.1. Synthèse du photo-amorceur : complexe d'hexafluorophosphate (η_5 -cyclopentadiényl) (η_6 -1-méthyl-naphtalène)-Fer(II)

Le complexe d'hexafluorophosphate (η_5 -cyclopentadiényl) (η_6 -1-méthyl-naphtalène)-Fer(II) (CyFeAr) (Schéma 37) est utilisé comme photo-amorceur pour la polymérisation des résines époxy amorcée sous lumière visible. Ce composé organométallique est synthétisé en adaptant la méthode de conversion du ferrocène en présence d'aluminium et de chlorure d'aluminium.^{117,118}

¹¹⁷ Boyd, D. C.; Johnson, B. J.; Mann, K. R., Photochemical and electrochemical studies of an organometallic sandwich compound: an inorganic chemistry experiment. *Journal of Chemical Education* **1992**, 69, (12), A315-A316, A318-A319.

¹¹⁸ Jasurek, B.; Valis, J.; Weidlich, T., New photoinitiators for cationic polymerization for printing inks. RadTech Europe 03, Conference Proceedings, Nov. 3-5, **2003**, Berlin, Germany.

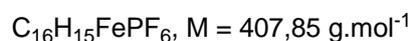
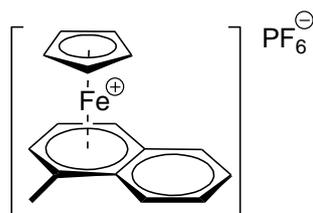


Schéma 37. Complexe d'hexafluorophosphate (η^5 -cyclopentadiényl) (η^6 -1-méthyl-naphtalène)-Fer(II) (CyFeAr) utilisé comme photo-amorceur pour la polymérisation des résines époxy amorcée sous lumière visible.

Dans un ballon tricol de 1 L sont placés 18,75 g (100 mmol) de ferrocène, 3,75 g (139 mmol) d'aluminium, et 200 mL (1,41 mol) de méthyl-naphtalène sous bullage continu d'argon. Environ 100 mL (0,70 mol) de méthyl-naphtalène et 1,8 mL d'eau sont placés dans une ampoule à brome fermée.

Le mélange est placé sous agitation avec chauffage progressif jusqu'à 60°C. Puis, 37,5 g (281 mmol) de chlorure d'aluminium AlCl_3 sont additionnés à l'aide d'un entonnoir qui est ensuite rincé par 100 ml (0,70 mol) de méthyl-naphtalène préalablement dégazé sous argon. Ensuite, le contenu de l'ampoule à brome est additionné au goutte à goutte (la réaction est exothermique) sans dépasser 70°C. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est progressivement porté à 110°C puis maintenu à cette température pendant 6 heures sous agitation et bullage constant d'argon.

Après refroidissement le milieu réactionnel (vert foncé) est placé dans un erlenmeyer de 2 L contenant 750 mL d'un mélange eau / glace formant une solution de couleur marron. A ce mélange sous agitation sont ajoutés 1,95 g (11 mmol) d'acide ascorbique puis la solution est filtrée sur büchner pour éliminer l'excès de poudre d'aluminium. Le mélange est ensuite extrait (ampoule à décanter de 2 L) par 3 x 300 mL de cyclohexane (ou ether de pétrole) pour éliminer l'excès de ferrocène.

La phase aqueuse extraite est ensuite placée dans un erlenmeyer de 1 L sous agitation, puis est additionnée une solution contenant 15 g (92 mmol) de NH_4PF_6 dans 75 mL d'eau. La solution est laissée sous agitation avec formation d'un précipité orange de $[\text{CpFe}(1\text{-Me-naphtalène})]\text{PF}_6$. La suspension est ensuite filtrée sur büchner après complète décoloration de la solution.

Les cristaux orange obtenus sont placés dans un cristalliseur à l'abri de la lumière et séchés dans un dessiccateur sous vide durant plusieurs heures avec un rendement de 30-40% sous la forme d'un mélange (1,5 : 1) de deux régioisomères selon que le métal soit attaché au

noyau aromatique substitué ou non. Avec le méthyl-naphthalène la complexation se fait avec une légère préférence avec le noyau aromatique substitué.¹¹⁹

¹H RMN (250 MHz, Acétone-*d*⁶) δ 2.85 (s, 2H), 3.11 (s, 3H), 4.67 (s, 4H), 4.74 (s, 3H), 6.53 (m, 3H), 7.38 (m, 2H), 7.75 (m, 1H), 7.94 (s, 3H), 8.16 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.28 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H).

¹³C RMN (62.5 MHz, Acétone-*d*⁶) δ 133.9, 133.7, 133.3, 133.2, 132.4, 130.3, 129.4, 90.0, 88.6, 88.4, 87.7, 87.4, 85.8, 83.9, 78.4, 77.9, 20.3, 20.1.

UV/visible : Les spectres ont été enregistrés en utilisant une cuve en suprasil de trajet optique 1 cm dans un spectromètre Varian Cary 50 Scan. Les spectres UV/visible du photo-amorceur en solution à 0,2% m/vol (40 ± 1mg dans 20mL de solvant) dans le dichlorométhane et l'acétonitrile sont très semblables avec un même maximum à 482 nm (Figure 83).

$\epsilon_{482} = 221 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (CH₂Cl₂) et $\epsilon_{482} = 233 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (acétonitrile).

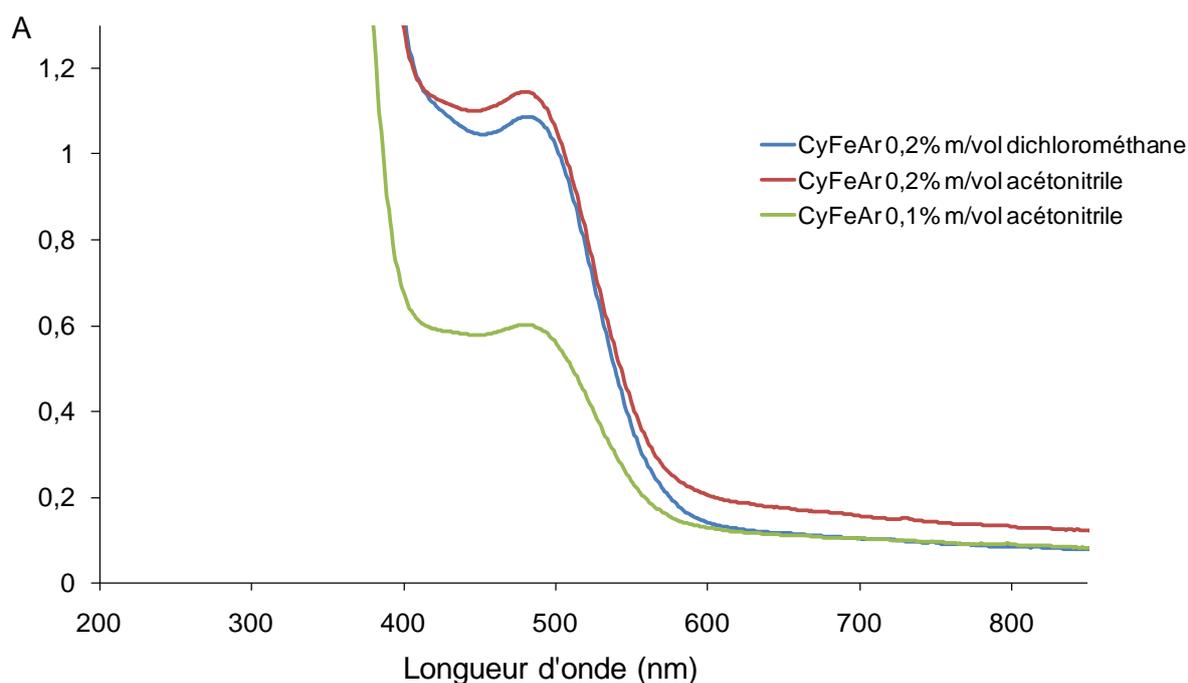


Figure 83. Spectres d'absorption UV/visible du photo-amorceur CyFeAr dans l'acétonitrile et le dichlorométhane à différentes concentrations.

¹¹⁹ Masterson, D. S.; Tratz, C. M.; Behrens, B. A.; Glatzhofer, D. T., Hydrogenation of Iron(II) Cationic Complexes of Naphthalene and Methyl-Substituted Naphthalenes. *Organometallics* **2000**, 19, (3), 244-9.

1.2. Synthèse de l'amorceur thermolatent : l'hexafluorophosphate (ou hexafluoroantimonate) de *N*-benzyl-pyrazinium

La synthèse de ce sel d'onium utilisé comme amorceur thermique est largement décrite dans la littérature.^{120,121}

La réactivité de ce composé est très dépendante du contre anion associé, c'est pourquoi deux sels de *N*-benzyl-pyrazinium ont été synthétisés (Schéma 38) : l'un avec l'anion PF_6^- (BPH1) et l'autre plus réactif avec SbF_6^- (BPH2).

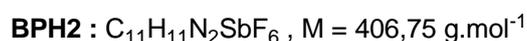
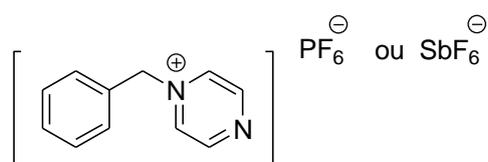


Schéma 38. Amorceurs thermiques latents : hexafluorophosphate (ou hexafluoroantimonate) de *N*-benzyl-pyrazinium.

Dans un ballon de 250 mL sont placés 1,6 g (20 mmol) de pyrazine et 7,30 g (42,7 mmol) de bromure de benzyle. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24h. Le précipité blanc du sel de bromure de benzyl-pyrazinium est ensuite filtré sur büchner puis rincé par 20 mL d'éther de pétrole. Le solide ainsi obtenu est ensuite dissout dans 30 mL d'eau distillée et 3,36 g (20 mmol) de NaPF_6 sont ajoutés (ou 5,17 g (20 mmol) de NaSbF_6). Un solide blanc se forme et celui-ci est ensuite filtré sur büchner. L'hexafluorophosphate (ou hexafluoroantimonate) de *N*-benzyl-pyrazinium est obtenu avec un rendement d'environ 50% après recristallisation dans le méthanol à 0°C.

^1H RMN (250 MHz, *Acétone-d*⁶) δ 6.15 (s, 2H), 7.52 (m, 3H), 7.70 (m, 2H), 9.25 (s, 2H), 9.62 (s, 2H).

^{13}C RMN (62.5 MHz, *Acétone-d*⁶) δ 153.3, 138.7, 132.1, 131.8, 131.4, 67.3.

IR-TF (KBr) : 1514, 1358, 1223, 1073, 1015, 767, 726, 662 cm^{-1} .

¹²⁰ Wong, F. F.; Chen, K.-L.; Lin, C. M.; Yeh, M.-Y., New investigation of 1-substituted imidazole derivatives as thermal latent catalysts for epoxy-phenolic resins. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104, (5), 3292-3300.

¹²¹ Kim, M. S.; Lee, K. W.; Endo, T.; Lee, S. B., Benzylpyrazinium Salts as Thermally Latent Initiators in the Polymerization of Glycidyl Phenyl Ether: Substituent Effect on the Initiator Activity and Mechanistic Aspects. *Macromolecules* **2004**, 37, (15), 5830-4.

1.3. Synthèse des copolymères Poly(GMA-co-BA)

Les copolymères sont synthétisés par polymérisation radicalaire en solution, amorcée par voie thermique ou par voie photochimique.

1.3.1. Caractéristiques des monomères et des agents de transfert utilisés

Les monomères utilisés sont commerciaux (Acros) :

- ✓ Méthacrylate de glycidyle (GMA) : $C_7H_{10}O_3$, $M = 142,05 \text{ g.mol}^{-1}$ et $E_b = 189^\circ\text{C}$.
- ✓ Acrylate de butyle (BA) : $C_7H_{12}O_2$, $M = 128,17 \text{ g.mol}^{-1}$ et $E_b = 145^\circ\text{C}$.

Les structures des monomères et du copolymère synthétisé sont présentées Schéma 39.

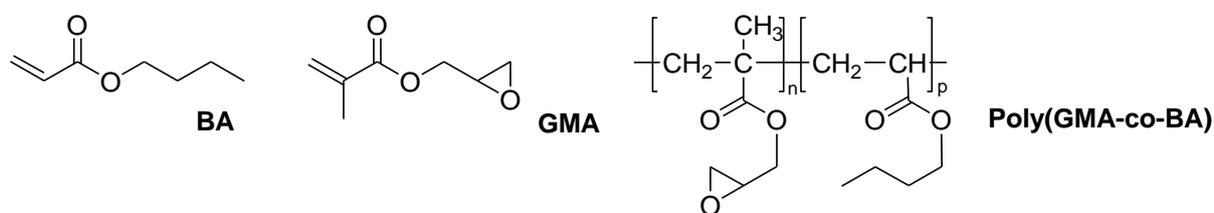


Schéma 39. Monomères utilisés et structure du copolymère Poly(GMA-co-BA).

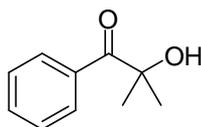
Le tétrabromure de carbone CBr_4 (Aldrich) est utilisé comme agent de transfert. Deux composés thiols sont également utilisés :

- ✓ l'un linéaire monofonctionnel : le dodécane-thiol,
- ✓ l'autre tétrafonctionnel avec une structure en étoile : le pentaérythritol tetrakis (2-mercaptoacetate).

Ces deux composés sont commerciaux et proviennent du fournisseur Aldrich.

1.3.2. Synthèses par voie photochimique

Le photo-amorceur utilisé est le Darocur 1173 (Ciba) (2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one, $M = 164,2 \text{ g.mol}^{-1}$) (Schéma 40).



Darocur 1173

Schéma 40. Photo-amorceur utilisé pour la synthèse des copolymères Poly(GMA-co-BA).

Les synthèses sont réalisées avec les monomères à 10% ou 20% en masse dans de l'acétate d'éthyle (préalablement désoxygéné par circulation d'un courant d'argon). Les formulations ainsi préparées sont placées dans des tubes en verre pyrex scellés (contenance d'environ 9 mL) en prenant bien soin de priver complètement le système réactionnel d'oxygène afin d'éviter les réactions parasites avec les radicaux.

Les tubes sont ensuite placés dans un réacteur photochimique (Figure 84) (Rayonet RPR-3500 Å). La puissance mesurée au centre du réacteur, à l'aide d'un radiomètre UV multispectre (Powerpuck), est comprise entre 13 et 14 mW.cm⁻².

Après irradiation, le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif tandis que les monomères restant sont évaporés en utilisant une pompe à palette (pression 10⁻² mbar) et un bain d'huile à environ 90°C.

**Figure 84. Source d'irradiation utilisée : la Rayonet ($\lambda = 350$ nm).**

Ce mode de synthèse est limitant du point de vue des quantités de copolymères que l'on peut synthétiser. Le carrousel de la Rayonet ne peut contenir que 12 tubes (soit environ 110 mL de mélange réactionnel à 20% en masse de monomères). C'est pourquoi, afin de réaliser des synthèses à plus grande échelle, nous avons utilisé un réacteur d'un litre avec une agitation mécanique (Figure 85). Le réacteur est placé au centre de la Rayonet et une circulation de gaz inerte (azote) est maintenue durant toute la réaction. Afin de réguler la température dans la Rayonet une circulation d'air comprimé est également maintenue durant toute la durée de la réaction.

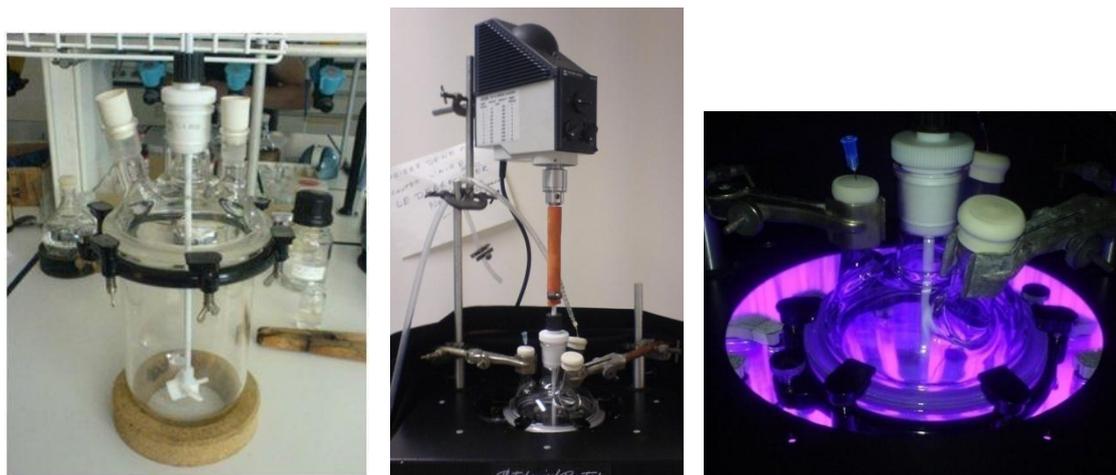


Figure 85. Réacteur et montage utilisés dans la Rayonet pour réaliser la synthèse des copolymères par polymérisation radicalaire amorcée sous rayonnement UV (agitation mécanique et courant continu d'azote).

Afin de faciliter l'élimination des monomères restants, un système Kugelrohr (Büchi glass oven B-580) est utilisé à $T = 90^{\circ}\text{C}$ et sous une pression de 10^{-2} mbar (Figure 86). Le système de rotation permet une meilleure évaporation des composés volatils.



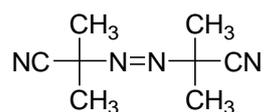
Figure 86. Système Kugelrohr (Büchi glass oven B-580).

1.3.3. Synthèses par voie thermique

Le Poly(GMA-*co*-BA) est synthétisé par polymérisation radicalaire en solution^{122,123}, à 70°C en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) (Schéma 41) comme amorceur thermique (Acros), ou le peroxyde de benzoyle (POB) (Acros).

¹²² Safa, K. D.; Nasirtabrizi, M. H., Ring opening reactions of glycidyl methacrylate copolymers to introduce bulky organosilicon side chain substituents. *Polymer Bulletin (Heidelberg, Germany)* **2006**, *57*, (3), 293-304.

¹²³ Odeberg, J.; Rassing, J.; Jonsson, J.-E.; Wesslen, B., Influence of spacer groups on grafting ability, curing ability, and film properties of water-based radiation curable latexes. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *70*, (5), 897-906.



Azobisisobutyronitrile (AIBN)

Schéma 41. Principal amorceur thermique utilisé pour la synthèse des copolymères.

Dans un ballon tricol de 250 mL le méthacrylate de glycidyle et l'AIBN sont dissous dans 100 mL d'acétate d'éthyle. Après dissolution complète, l'acrylate de butyle est ajouté au mélange puis le milieu réactionnel est désoxygéné par circulation d'un courant d'argon pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite placé sous agitation à 70°C pendant 24 heures sous atmosphère d'argon. Après refroidissement, le milieu réactionnel (solution visqueuse) est placé dans une ampoule puis versé au goutte à goutte dans du méthanol froid (10 mL de mélange réactionnel sont versés dans 100 mL de méthanol). Le précipité est recueilli puis le solvant restant est éliminé par un traitement sous vide à température ambiante jusqu'à masse constante.

2. SOURCES LUMINEUSES UTILISEES

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse concernent l'étude de polymérisations induites par un rayonnement visible. Trois sources d'irradiation visible (Figure 87) ont été utilisées :

- ✓ Un projecteur à lampe halogène 60W (mesure d'éclairement : 30000 lux à 5,5 cm de la lampe) (quand cette lampe halogène n'a plus fonctionné, elle a été remplacée par une de 150W – mesure d'éclairement : 65000 lux à 5,5 cm de la lampe). Cette source lumineuse présente l'inconvénient, de par sa puissance, de dégager beaucoup de chaleur lors de l'irradiation des échantillons. En plaçant l'échantillon à 10 cm au dessous du projecteur, la température de celui-ci dépasse relativement rapidement les 60°C. Il n'est donc pas possible de réaliser des suivis cinétiques de photolyse de l'amorceur avec cette source lumineuse, en effet la température élevée lors de l'irradiation entraîne le début de la réticulation en parallèle de la réaction de photolyse.

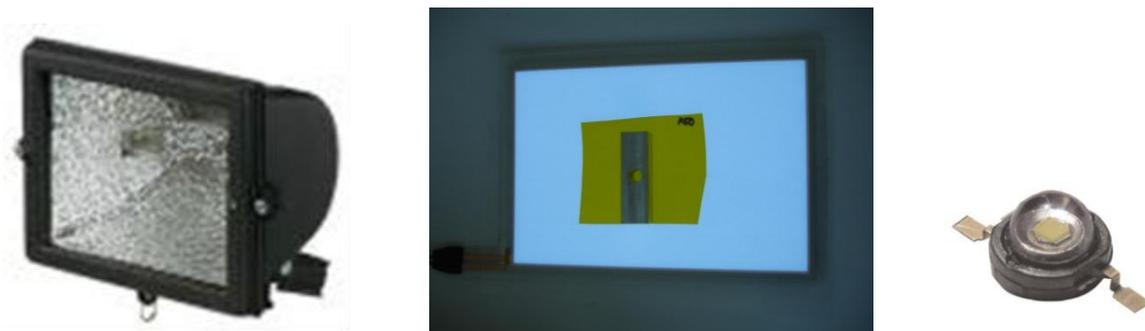


Figure 87. Sources lumineuses utilisées : projecteur (lampe halogène), panneau souple électroluminescent (PEL) et diode Luxeon.

- ✓ D'autres sources d'irradiation sont donc utilisées : des panneaux souples électroluminescents (source de lumière blanche et « froide ») (Selectronic, mesure d'éclairage : 1000 lux, formats A4 et A6) qui ne dégagent pas de chaleur lors de l'irradiation ($T < 30^{\circ}\text{C}$) même lorsque l'échantillon est placé directement sur le panneau électroluminescent. Il nous est ainsi possible de bien séparer la réaction de photolyse de l'amorceur et la réticulation de la résine lors du recuit.
- ✓ Des diodes électroluminescentes sont également utilisées. Il s'agit de diodes Luxeon : longueur d'onde dominante 530 nm (vert), 1W, modèle de rayonnement Lambert (commercialisées par *Lumileds Lighting*). Cette source lumineuse à faible consommation d'énergie et ultra compacte, associe les avantages en termes de durée de vie et de fiabilité des diodes électroluminescentes (DELs) à la luminosité des éclairages classiques.

Les mesures d'intensités lumineuses sont réalisées à l'aide d'un Luxmètre Lutron LX-02 (Selectronic) couplé à un voltmètre digital standard.

Dans toutes les expériences, un film de PET ($90\mu\text{m}$ d'épaisseur) est placé entre la source lumineuse et l'échantillon et si nécessaire un film polyimide Kapton (d'épaisseur 25, 50, 75 ou $100\mu\text{m}$).

3. PREPARATION DES ECHANTILLONS A ANALYSER

3.1. Préparation des formulations

Pour préparer les échantillons de résine époxyde photoréticulable, l'amorceur CyFeAr est dissous manuellement et à l'abri de la lumière dans la résine époxyde fluidifiée par chauffage en étuve. La quantité nécessaire de photo-amorceur est placée dans un mortier puis

broyée à l'aide d'un pilon. La résine est ensuite ajoutée et le mélange est malaxé vigoureusement à l'aide du pilon, puis placé dans l'étuve à environ 40°C durant 2h, en remuant régulièrement jusqu'à disparition complète des grains de photo-amorceur (observation visuelle). Les formulations ainsi préparées sont ensuite conservées à l'abri de la lumière à température ambiante.

Les échantillons de résine époxyde thermodurcissable sont préparés de la même manière.

3.2. Réalisation de barreaux par polymérisation par voie thermique et/ou photochimique

La formulation est versée dans un moule en élastomère silicone de dimensions 5 x 70 mm² avec une épaisseur de 2 mm (Figure 88). Le remplissage des empreintes s'effectue à température ambiante lorsque la résine le permet ou sur une plaque chauffante si la formulation est trop visqueuse. Le moule est ensuite recouvert d'un film de PET transparent de 90 µm d'épaisseur.



Figure 88. Moule et barreaux utilisés pour la caractérisation des éprouvettes de résine époxyde.

La réticulation par voie photochimique des résines époxy est réalisée en deux étapes. Au cours de la première étape, les échantillons sont exposés à la lumière visible d'un panneau électroluminescent (Selectronic, 1000 lux, formats A4 et A6) à température ambiante ($T = 30^{\circ}\text{C}$) pendant un temps t_{irr} . Au cours de cette irradiation, l'amorceur est photolysé sans que la réaction de polymérisation se produise de manière notable. Au cours de la seconde étape, les échantillons sont soumis à un recuit (dans une étuve) à une température T_{rec} pendant un temps t_{rec} au cours duquel se réalise la réticulation.

Le projecteur est également utilisé pour irradier les échantillons mais son utilisation ne permet pas, à cause d'un dégagement de chaleur trop important, de séparer la réaction de photolyse de la réticulation.

La polymérisation par voie thermique se fait en plaçant le moule contenant la formulation directement dans une étuve à température constante contrôlée.

4. TECHNIQUES D'ANALYSES

4.1. Méthodes d'analyse chimique

4.1.1. Méthodes spectrométriques

4.1.1.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN sont enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC-250 (^1H 250 MHz et ^{13}C 62,5 MHz). Les déplacements chimiques, sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne, ils sont suivis des symboles s, d, t, q, m, ma, dd (désignant respectivement des singulet, doublet, triplet, quadruplet, multiplet, massif et doublet de doublet) et de la valeur des constantes de couplage (exprimées en Hz).

La RMN ^1H nous a notamment permis de déterminer le taux de conversion des réactions de copolymérisation ainsi que le pourcentage de GMA dans le copolymère obtenu en utilisant deux spectres : le premier (Figure 90) correspondant au produit obtenu après évaporation de l'acétate d'éthyle à l'évaporateur rotatif, et le second (Figure 89) réalisé après évaporation des monomères restants (pompe à palette et bain d'huile à environ 90°C ou système Kugelrohr).

✓ Calcul de la fraction molaire de GMA dans le copolymère (F_{GMA})¹⁰³

Les compositions des copolymères sont déterminées par spectroscopie RMN ^1H à partir des aires relatives des résonances des protons $-\text{OCH}_2-$ des unités GMA et BA ($\delta \sim 4,6-$

3,5 ppm) comparées à celles des $-\text{CH}-$ et $-\text{CH}_2-$ appartenant au groupe époxy de l'unité GMA ($\delta \sim 3,4-2,4$ ppm) (Figure 89).

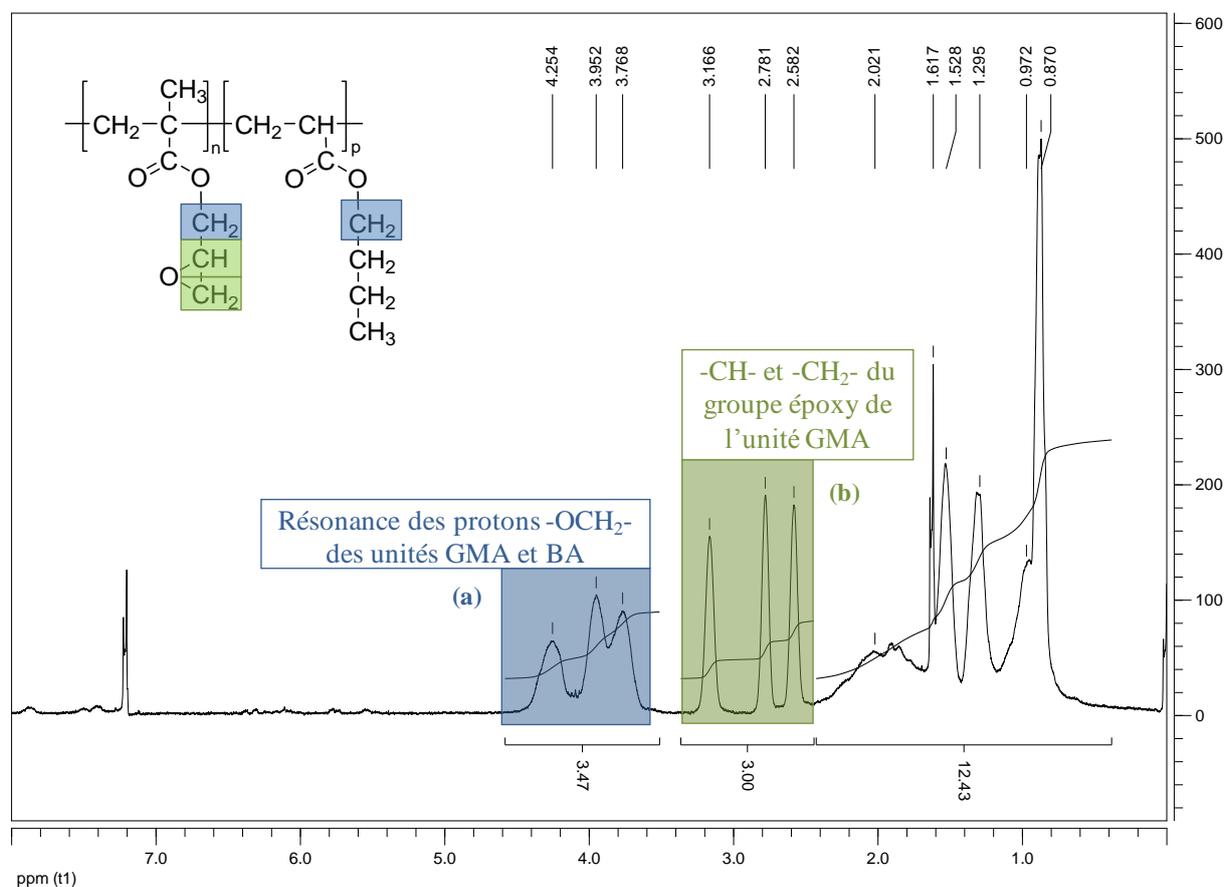


Figure 89. Spectre RMN ^1H du copolymère Poly(GMA-co-BA) CopoP02 ($f_{\text{GMA}} = 0,43$, 0,25% de Darocur 1173 et Rayonet 2h) après évaporation du solvant et des monomères restant.

Les signaux du groupe (a) (Figure 89) représentent quatre protons (deux provenant de l'unité GMA et les deux autres provenant de l'unité BA). Ceux du groupe (b) représentent quant à eux trois protons.

Le pourcentage de GMA dans le copolymère est calculé en utilisant l'Équation 23 et l'Équation 24 (où $n_{h(b)}$ est l'intégration relative aux signaux du groupe (b) et $n_{h(a)}$ l'intégration relative aux signaux du groupe (a)) :

$$n_{\text{GMA}} = \frac{n_{h(b)}}{3} \quad \text{et} \quad n_{\text{BA}} = \frac{n_{h(a)}}{2} - \frac{n_{h(b)}}{3}$$

Équation 23.

$$F_{\text{GMA}} = \frac{n_{\text{GMA}}}{n_{\text{GMA}} + n_{\text{BA}}}$$

Équation 24.

F_{GMA} correspond à la fraction molaire de GMA dans le copolymère. Le pourcentage molaire de GMA dans le copolymère correspond donc à 100 fois F_{GMA} .

✓ Calcul du taux de conversion

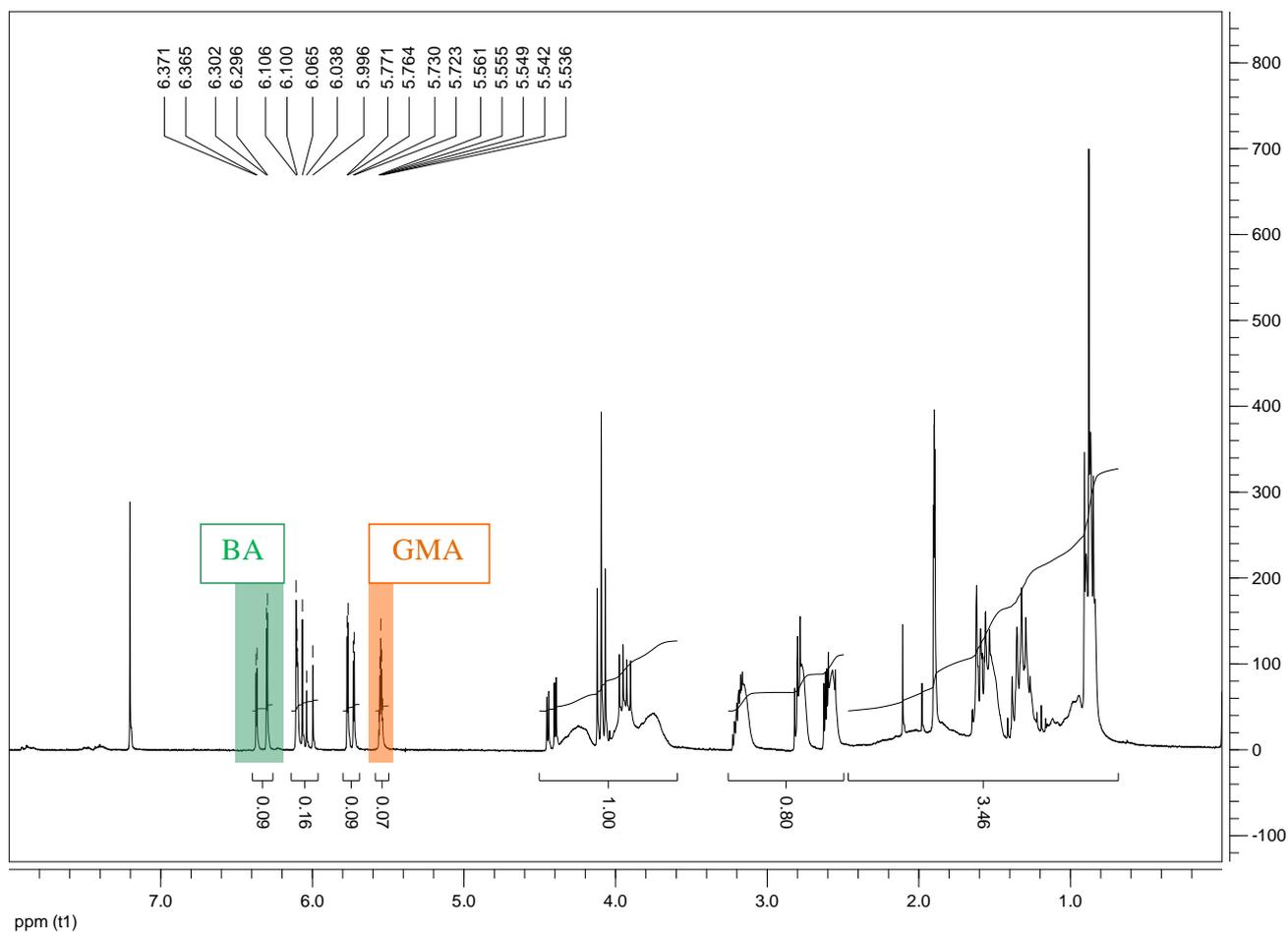


Figure 90. Spectre RMN 1H du copolymère Poly(GMA-co-BA) CopoP02 ($f_{GMA} = 0,43$, 0,25% de Darocur 1173 et Rayonet 2h) après évaporation du solvant uniquement.

Sur la Figure 90 on observe les signaux caractéristiques de l'acrylate de butyle à $\delta \sim 6,3$ ppm tandis que ceux caractéristiques du méthacrylate de glycidyle se trouvent à $\delta \sim 5,6$ ppm.

Dans une unité copolymère, l'unité BA compte 12H et l'unité GMA en compte 10. Le taux de conversion se calcule grâce à l'Équation 25 et l'Équation 26.

$$n_{cupo} = \frac{100 - F_{BA} \times 12 - F_{GMA} \times 10}{2 \times (F_{GMA} \times 10 + (1 - F_{GMA}) \times 12)} \quad \text{et} \quad n_{mono} = \frac{100}{2 \times (f_{BA} \times 12 + f_{GMA} \times 10)}$$

Équation 25.

$$\pi = \frac{n_{covo}}{n_{mono}} \times 100$$

Équation 26.

- ✓ Calcul de la teneur en soufre : cas de l'utilisation du 1-dodécane-thiol comme agent de transfert

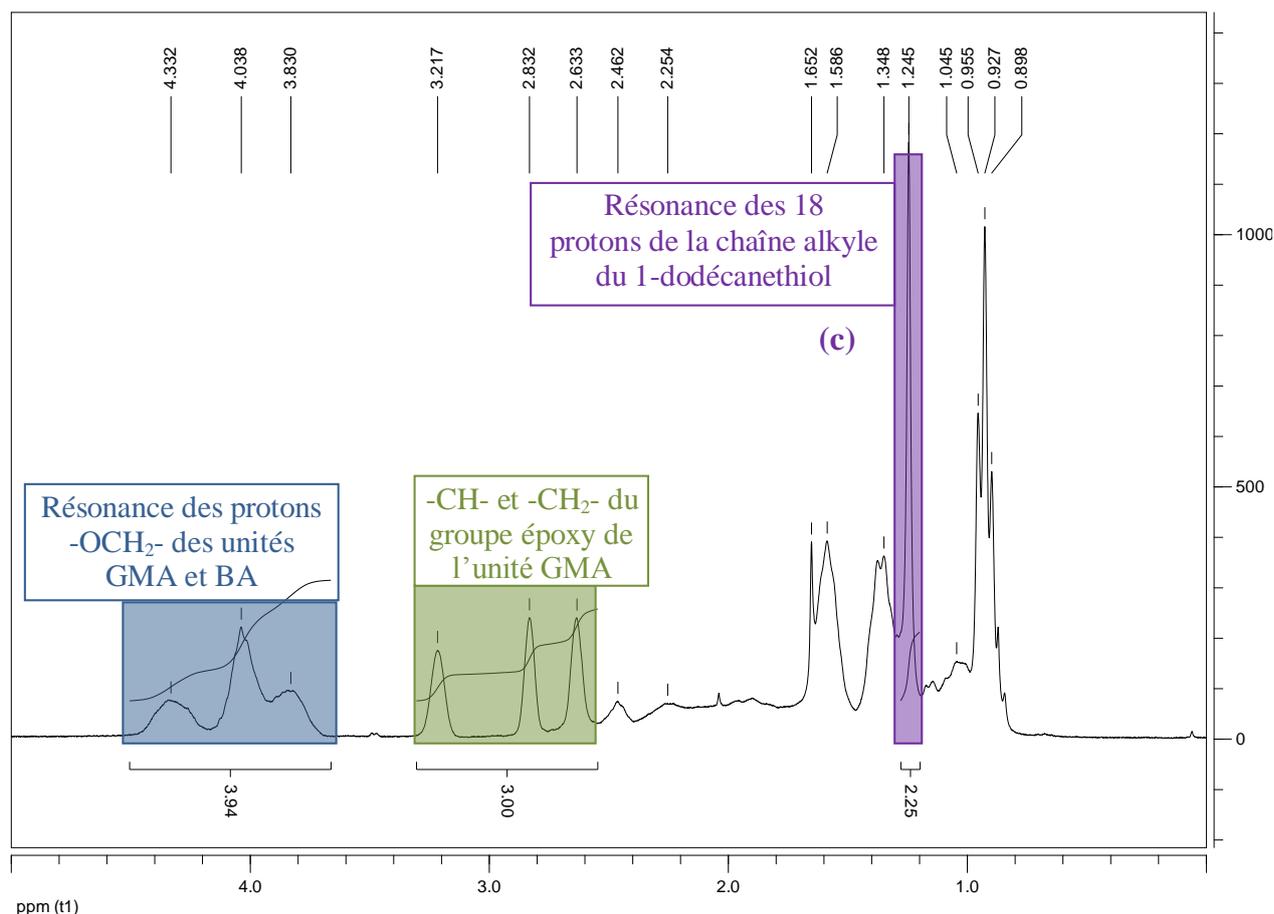


Figure 91. Spectre RMN ^1H du copolymère Poly(GMA-co-BA) CopoT13 dévolatilisé, synthèse par voie thermique avec du 1-dodécane-thiol ($f_{\text{GMA}} = 0,43$, 1% AIBN, 24h à 75°C dans AcOEt).

Les calculs de n_{GMA} et n_{BA} sont les mêmes que ceux de l'Équation 23. Le pourcentage de thiol (n_{monoSH}) dans le copolymère est calculé en utilisant l'Équation 27.

$$n_{\text{monoSH}} = \frac{n_{h(c)}}{18}$$

Équation 27.

La teneur en GMA du copolymère (fraction molaire) se détermine en utilisant l'Équation 28.

$$F_{GMA} = \frac{n_{GMA}}{n_{GMA} + n_{BA} + n_{monoSH}}$$

Équation 28.

Pour obtenir la teneur en soufre (en pourcentage massique), il faut calculer la masse molaire totale correspondant à 1 mole (Équation 29).

$$M_{totale} = F_{GMA} \times M_{GMA} + F_{BA} \times M_{BA} + F_{monoSH} \times M_{monoSH}$$

Équation 29.

Le pourcentage massique de soufre, dans le cas d'un agent de transfert monofonctionnel, se calcule grâce à l'Équation 30.

$$\text{Teneur en soufre (MonoSH)} = \frac{F_{monoSH} \times M_S}{M_{totale}} \times 100$$

Équation 30.

- ✓ Calcul de la teneur en soufre : cas de l'utilisation du pentaerythritol tetrakis (2-mercaptoacétate) (noté TetraSH) comme agent de transfert

Le calcul de n_{GMA} est le même que celui de l'Équation 23. n_{BA} et $n_{TetraSH}$ se calculent en utilisant l'Équation 31. Les fractions molaires de thiol ($F_{TetraSH}$) et de GMA (F_{GMA}) dans le copolymère sont calculées en utilisant l'Équation 32.

$$n_{BA} = \frac{n_{h(a)} - n_{h(c)}}{2} + \frac{n_{h(b)}}{3} \quad \text{et} \quad n_{TetraSH} = \frac{n_{h(d)}}{8}$$

Équation 31.

$$F_{GMA} = \frac{n_{GMA}}{n_{GMA} + n_{BA} + n_{TetraSH}} \quad \text{et} \quad F_{TetraSH} = \frac{n_{TetraSH}}{n_{GMA} + n_{BA} + n_{TetraSH}}$$

Équation 32.

Pour obtenir la teneur en soufre (en pourcentage massique), il faut calculer la masse molaire totale correspondant à 1 mole (Équation 33).

$$M_{totale} = F_{GMA} \times M_{GMA} + F_{BA} \times M_{BA} + F_{TetraSH} \times M_{TetraSH}$$

Équation 33.

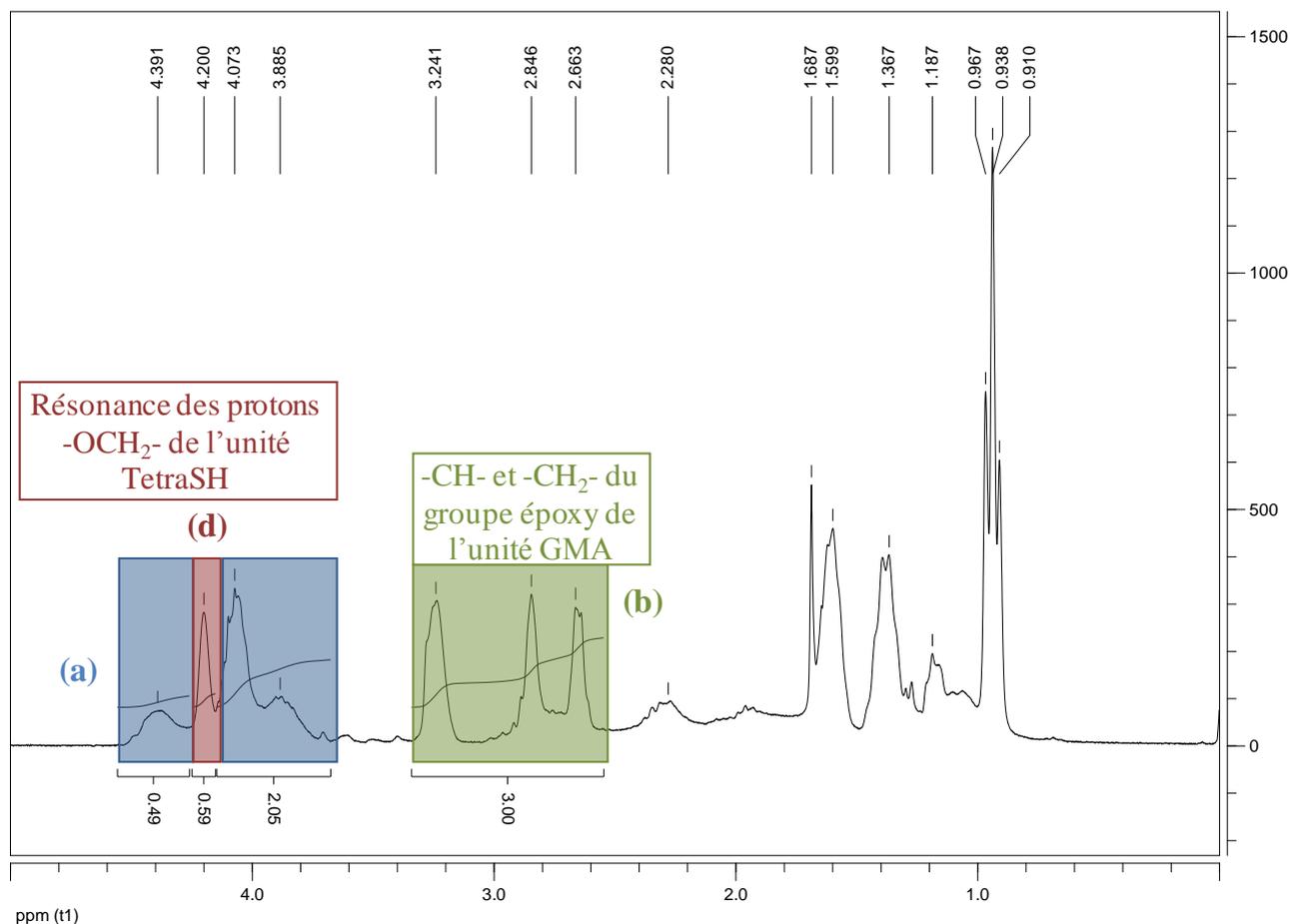


Figure 92. Spectre RMN ^1H du copolymère Poly(GMA-co-BA) CopoP09 dévolatilisé, synthèse par voie photochimique avec du TetraSH ($f_{\text{GMA}} = 0,43$, 0,5% de Darocur 1173 et Rayonet 1h).

Le pourcentage massique de soufre, dans le cas d'un agent de transfert monofonctionnel, se calcule grâce à l'Équation 34.

$$\text{Teneur en soufre (TetraSH)} = \frac{F_{\text{TetraSH}} \times M_S \times 4}{M_{\text{totale}}} \times 100$$

Équation 34.

4.1.1.2. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse basse résolution ont été enregistrés sur un appareil Q-TOF micro (Micromass) :

- Source électrospray,
- Injection par infusion : $5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,
- Solvant utilisé : mélange 50 / 50 de chloroforme et de MeOH (+ 0,2% (en volume) d'acide formique),
- Température de la source : 80°C ,

- Gaz de séchage : azote à 120°C.

Le traitement des spectres est effectué à l'aide du logiciel Masslynx.

4.1.1.3. Spectroscopie UV-visible

L'étude de la cinétique de photolyse de l'amorceur est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Cary 50 Scan du groupe Varian. L'échantillon de résine formulée est déposé entre deux lamelles de verre (couvre-objet de microscopie de 150 µm d'épaisseur) assemblées par un adhésif double face. L'ensemble est fixé sur un porte-échantillon en aluminium. Le spectre est enregistré sur une gamme de longueur d'onde allant de 200 nm à 900 nm. Le suivi de la photolyse est réalisé en exposition directe à la source lumineuse (avec un film de PET et un film Kapton si nécessaire). Le dispositif utilisé pour enregistrer les spectres est présenté sur la Figure 93.

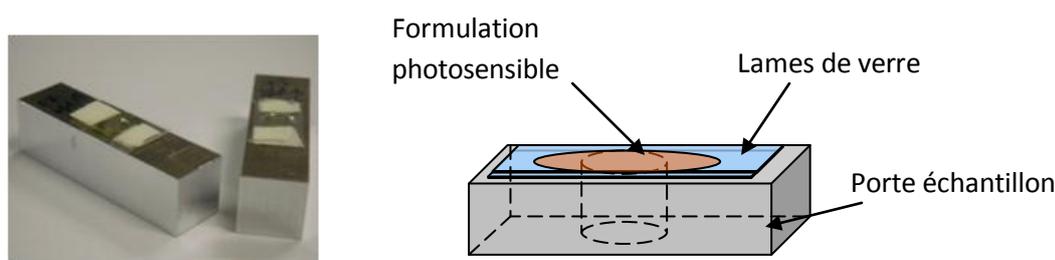


Figure 93. Dispositif utilisé pour l'étude de la cinétique de photolyse de l'amorceur.

L'épaisseur de l'échantillon est d'environ 200 µm. La photolyse de l'amorceur est suivie par spectroscopie UV/visible par observation de la bande d'absorption caractéristique de l'amorceur à 475 nm.

4.1.1.4. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique couramment utilisée qui permet d'analyser avec une grande précision les structures moléculaires. Les spectres IR peuvent être représentés soit en transmission T , soit en absorbance A ($A = \log(1/T)$), en fonction du nombre d'onde.

Dans le domaine de la polymérisation, cette technique s'avère particulièrement bien adaptée pour étudier l'avancement de la réaction. Il suffit en effet de suivre la disparition des

bandes d'absorption caractéristiques du monomère étudié pour avoir un accès direct au taux de polymérisation.

La spectroscopie infrarouge nous a donc permis de réaliser des suivis cinétiques de polymérisation (sur films minces) mais également de déterminer les taux de conversion de résines époxy polymérisées (échantillons sous forme de barreaux de 2 mm d'épaisseur). Les analyses infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Nicolet Avatar 320 ou d'un spectromètre Bruker Alpha-T FTIR.

✓ Suivi cinétique de réactions de polymérisation

Au cours de la polymérisation, les fonctions époxy disparaissent. Les bandes d'absorption caractéristiques de ces fonctions diminuent simultanément et sont donc caractéristiques de la polymérisation. Le taux de polymérisation après chaque exposition lumineuse en est déduit. Ce taux est représenté en fonction de la durée d'irradiation (Figure 94).

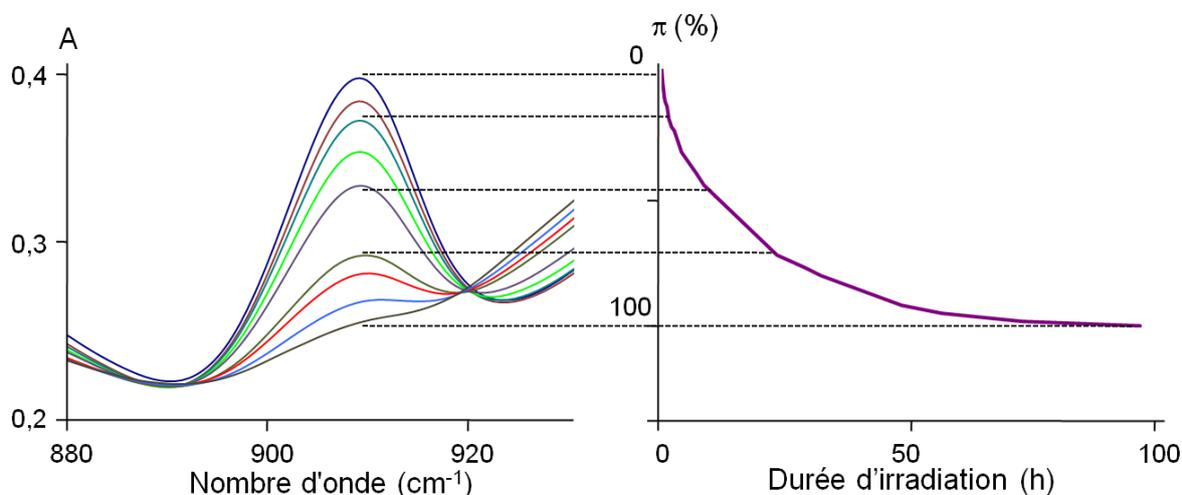


Figure 94. Obtention du taux de conversion à partir de la décroissance d'une bande d'absorption IR caractéristique d'une fonction époxy.

La méthode est quantitative puisque l'intensité de la bande d'absorption est directement proportionnelle à la concentration du groupe considéré (loi de Lambert-Beer). La spectroscopie infrarouge représente donc une méthode particulièrement adaptée pour le suivi de réactions de polymérisation.

✓ Analyse des résines époxydes polymérisées

La mesure de la conversion nécessite le choix d'un pic de référence et d'un pic caractéristique de la disparition des fonctions époxyde. Le taux de conversion des fonctions époxyde est déterminé en utilisant la méthode décrite par H. Degrand.⁶⁶

Dans le cas des résines époxyde polymérisées, une pastille de KBr à 5% de résine est réalisée à partir de la poudre obtenue par abrasion en surface et à cœur d'un barreau polymérisé (abrasif grain 50).

La consommation des fonctions époxyde est suivie à l'aide de la bande d'absorbance à 915 cm^{-1} . La bande aromatique à 1610 cm^{-1} est utilisée comme référence (Figure 95).

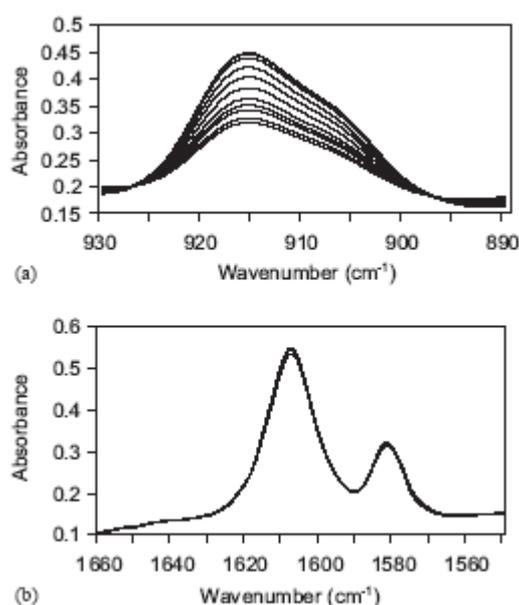


Figure 95. Spectres infrarouge d'un échantillon de DGEBA (en film mince) contenant 1% de sel diaryliodonium irradié sous lumière UV à 254 nm : (a) diminution de la bande d'absorption caractéristique des époxy (915 cm^{-1}) ; (b) invariance de la bande d'absorption à 1610 cm^{-1} (D'après la référence 66).

Le taux de conversion est calculé à l'aide de l'Équation 35.

$$\text{Conversion} = 1 - \frac{A_{915}^t}{A_{1610}^t} \times \frac{A_{1610}^0}{A_{915}^0}$$

Équation 35.

Avec respectivement A_{915}^0 , A_{915}^t , A_{1610}^0 et A_{1610}^t l'absorbance de la bande à 915 cm^{-1} avant irradiation et après recuit et l'absorbance de la bande à 1610 cm^{-1} avant irradiation et après recuit. Dans le cas de la résine DER 330, la ligne de base est fixée entre 1650 cm^{-1} et

1560 cm^{-1} pour la bande à 1610 cm^{-1} , la ligne de base est fixée entre 945 cm^{-1} et 880 cm^{-1} pour la bande à 915 cm^{-1} (Figure 96 et Figure 97).

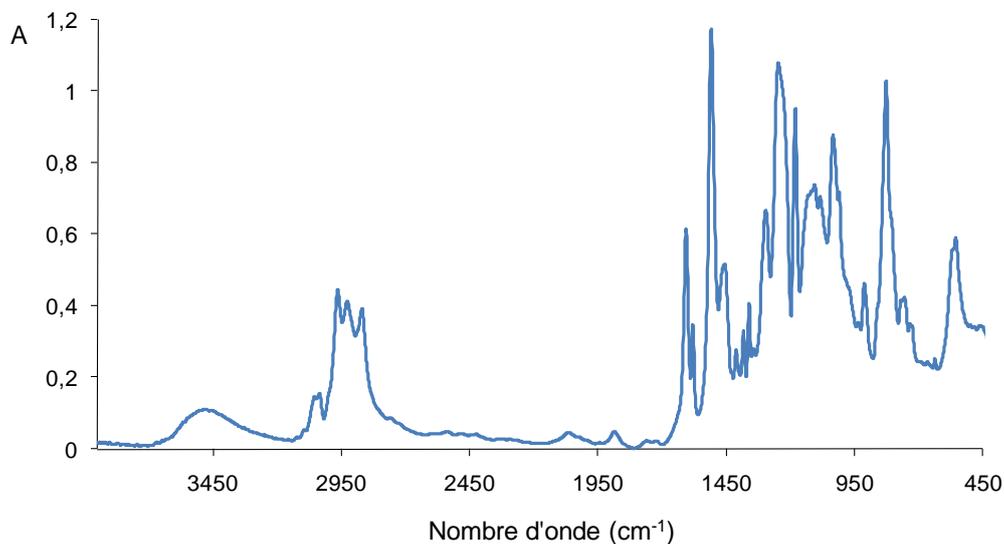


Figure 96. Exemple d'un spectre infrarouge obtenu grâce à un barreau DER330 + 2 pcr d'amorceur CyFeAr, irradiation 24h sous PEL, recuit 2h à 80°C (pastille KBr à 5%).

Pour la résine époxyde DER 330, la valeur du rapport de référence $\frac{A_{915}^0}{A_{1610}^0}$ est connue²³ : $R(0) = 0,655$ (35 mesures IR d'échantillon DER330 entre deux films de polyéthylène de 25 μm d'épaisseur, écart type = 0,025).

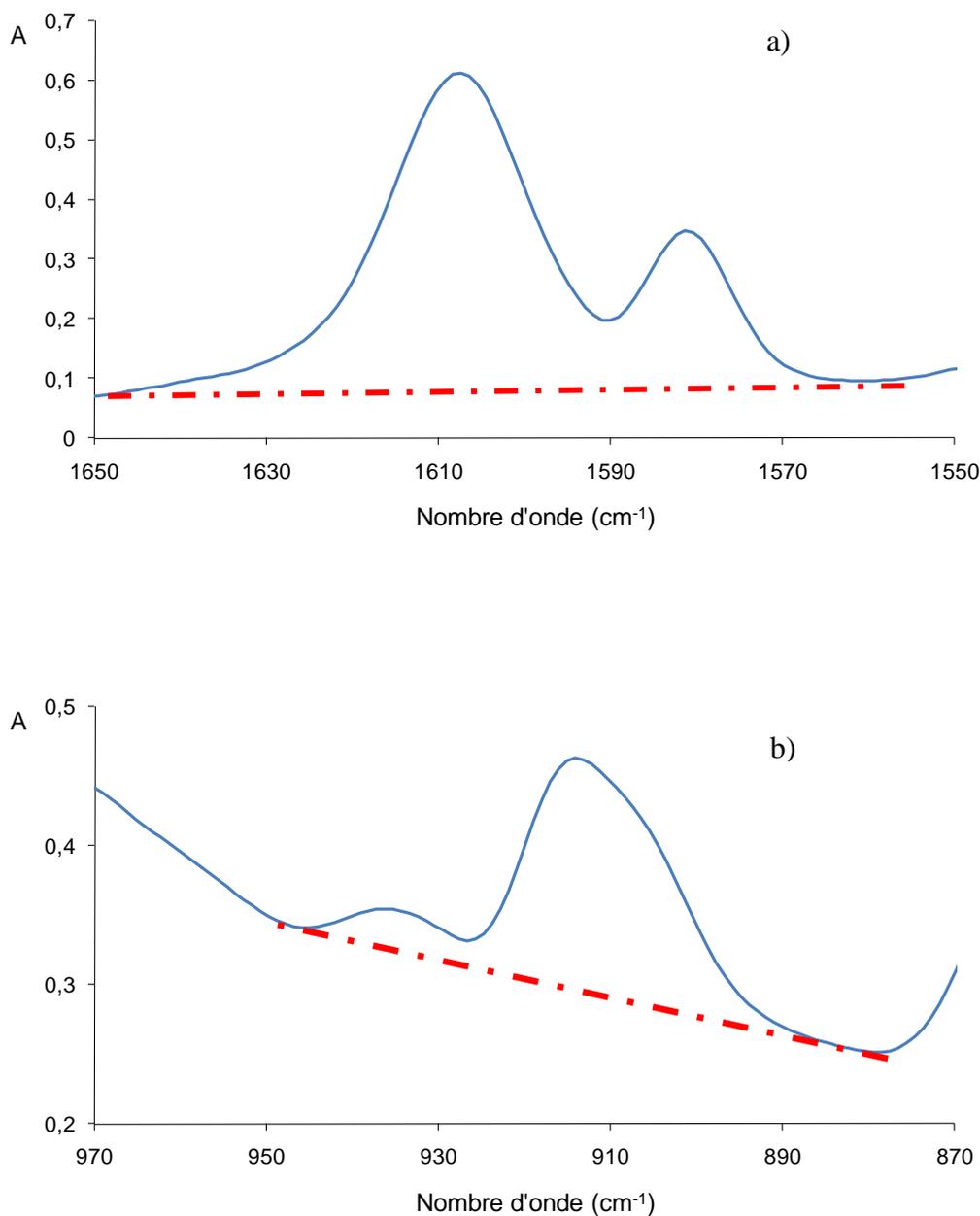


Figure 97. Agrandissement des domaines correspondant aux bandes d'absorption a) des fonctions époxy (915 cm⁻¹) et b) des groupements aromatiques (1610 cm⁻¹) et représentation des lignes de base (lignes pointillées).

Pour d'autres résines, tels que les mélanges de résines commerciales SU-8 et PBE, il a été nécessaire de mettre au point une méthode spectroscopique de dosage des fonctions époxy.

- ✓ Mise au point d'une méthode spectroscopique de dosage des époxy dans des mélanges SU-8 + PBE

L'objectif était de mettre au point une méthode permettant de doser les époxy dans des mélanges SU-8 + PBE et ainsi pouvoir suivre l'avancement de la polymérisation.

Les résines SU-8 et PBE ont été diluées dans du dichlorométhane et analysées en spectroscopie infrarouge en transmission dans une cellule à liquide.

Des solutions mères à 75 g.L^{-1} sont préparées pour chaque résine. Puis à partir de ces solutions mères différents mélanges sont préparés : des solutions de 5 mL de mélange SU-8 + PBE dans des proportions 90 : 10, 50 : 50, 40 : 60, 35 : 65, 30 : 70, 25 : 75, 10 : 90, sont réalisées dans des piluliers.

Pour passer les échantillons liquides, une cellule adaptée est utilisée. Le blanc est fait avec du CH_2Cl_2 et avant chaque passage d'échantillon. Entre deux mesures, la cellule est nettoyée avec du CH_2Cl_2 et séchée en injectant de l'air à l'aide d'une seringue.

Tout d'abord les solutions mères sont analysées, puis les mélanges.

Exploitation des résultats

Le spectre du PBE ne présente pas de bande caractéristique à 1607 cm^{-1} contrairement à celui de la SU-8 (Figure 98). Le PBE n'apportera donc aucune contribution à l'absorbance à 1607 cm^{-1} des différents mélanges (Équation 36).

$$A_{1607\text{cm}^{-1}}^{\text{mél}} = k \times \alpha \times \varepsilon_{1607\text{cm}^{-1}}^{\text{SU-8}}$$

Équation 36.

α représente la fraction massique de SU-8 dans le mélange (Équation 37);

ε est le coefficient d'absorption massique en $\text{L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$;

k correspond aux facteurs géométriques (« l ») et de concentration « c » totale en soluté SU-8 + PBE.

$$\alpha = \frac{A_{1607\text{cm}^{-1}}^{\text{mél}}}{k\varepsilon_{1607\text{cm}^{-1}}^{\text{SU-8}}}$$

Équation 37.

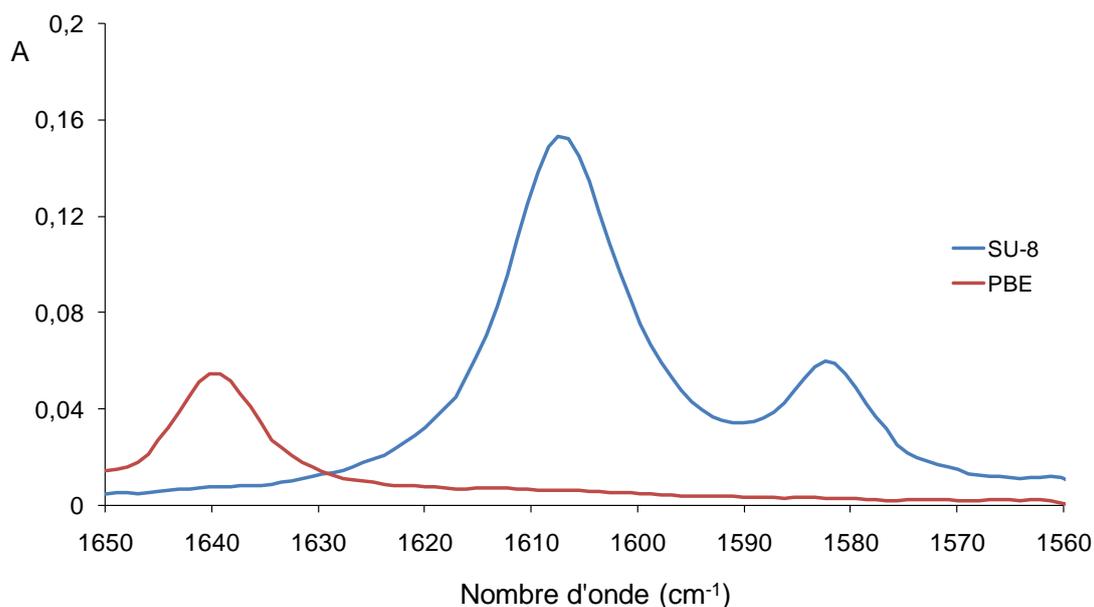


Figure 98. Spectre IR des solutions mères de PBE et SU-8 (dans CH_2Cl_2).

En revanche, la bande caractéristique des fonctions époxyde à 915 cm^{-1} dans les différents mélanges correspond à la combinaison de la bande à 915 cm^{-1} de la SU-8 et de celle du PBE pris séparément (Équation 38).

$$A^{mél}_{915\text{cm}^{-1}} = k \times \left\{ \alpha \times \varepsilon^{SU-8}_{915\text{cm}^{-1}} + (1 - \alpha) \times \varepsilon^{PBE}_{915\text{cm}^{-1}} \right\}$$

Équation 38.

En substituant α par son expression de l'Équation 37 dans l'Équation 38, on obtient alors l'Équation 39 qui représente donc une variation linéaire du rapport des absorbances en fonction du rapport $\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$.

$$\frac{A^{mél}_{915\text{cm}^{-1}}}{A^{mél}_{1607\text{cm}^{-1}}} = \frac{1}{\varepsilon^{SU-8}_{1607\text{cm}^{-1}}} \left\{ \varepsilon^{SU-8}_{915\text{cm}^{-1}} + \varepsilon^{PBE}_{915\text{cm}^{-1}} \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \right\}$$

Équation 39.

Les valeurs du rapport des absorbances pour les différents mélanges SU-8 / PBE sont rassemblées dans le Tableau 67. La variation linéaire de ce même rapport en fonction de la fraction de SU-8 est présentée Figure 99.

Proportions mélanges SU-8 : PBE	$(1-\alpha)/\alpha$	$A^{\text{mél}}_{915 \text{ cm}^{-1}}$	$A^{\text{mél}}_{1607 \text{ cm}^{-1}}$	$A^{\text{mél}}_{915 \text{ cm}^{-1}} / A^{\text{mél}}_{1607 \text{ cm}^{-1}}$
10 : 90	9	0,178	0,017	10,714
25 : 75	3	0,169	0,043	3,940
30 : 70	2,333	0,158	0,051	3,089
35 : 65	1,857	0,139	0,053	2,623
40 : 60	1,5	0,156	0,067	2,316
50 : 50	1	0,163	0,084	1,941
90 : 10	0,111	0,176	0,178	0,986

Tableau 67. Calcul du rapport des absorbances à 915 cm^{-1} et 1607 cm^{-1} des différents mélanges SU-8 / PBE.

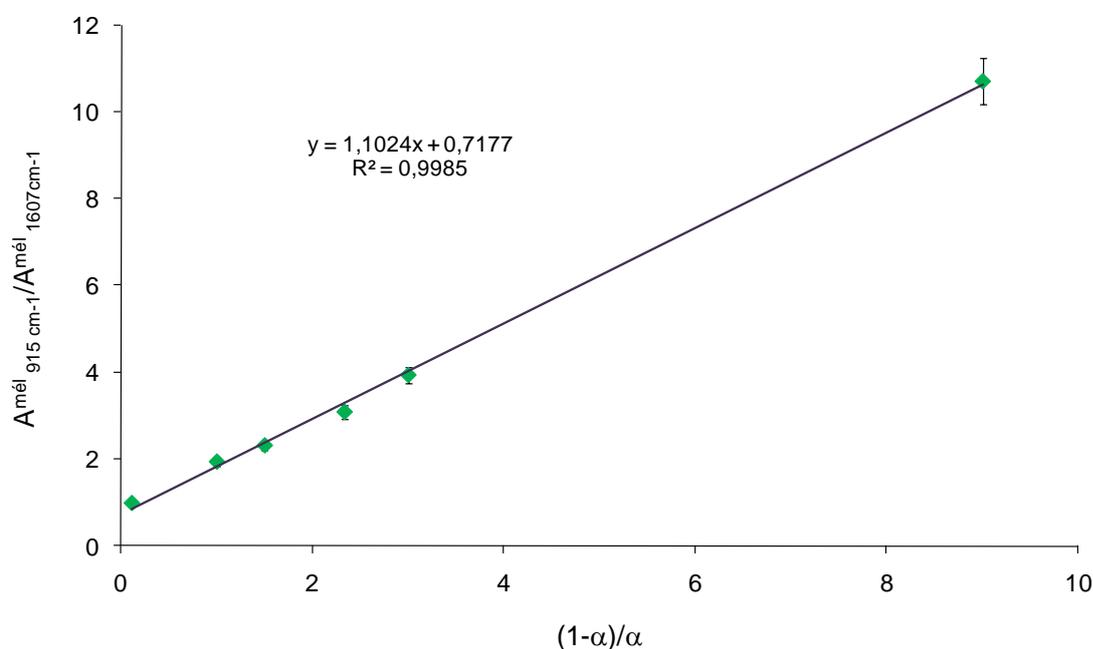


Figure 99. Variation linéaire du rapport des absorbances à 915 cm^{-1} et 1607 cm^{-1} des différents mélanges en fonction de la fraction de SU-8.

La connaissance du rapport d'absorption des bandes à 915 cm^{-1} et 1607 cm^{-1} dans le mélange de résines de départ, puis l'application de la même technique utilisée pour la DER 330 (Hélène Degrand), permettront de calculer le taux de conversion de barreaux SU-8 + PBE + x pcr de photo-amorceur polymérisés.

4.1.2. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un appareil THERMO electron corporation, FLASHEA 1112 series.

4.1.3. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique (CES), encore connue sous le nom de chromatographie à perméation de gel (CPG), est de loin la technique d'analyse la plus utilisée pour déterminer les masses molaires des polymères et leur distribution.

4.1.3.1. Principe

La CES permet de déterminer les distributions massiques de polymères à partir de solutions de polymères (en phase aqueuse ou organique). C'est une méthode qui permet de séparer les macromolécules suivant leurs tailles ou plus exactement leur volume hydrodynamique en solution. Pour cela, les solutions de polymères sont injectées puis éluées sur des colonnes remplies de matériaux poreux non adsorbant.

Les colonnes CES sont remplies de billes uniformes de diamètre compris entre 3 et 20 μm . Le remplissage est un matériau nanoporeux qui peut être organique (polymère réticulé, généralement polystyrène divinylbenzène, qui pénétré par un solvant correspond à un gel) ou minéral (verre ou silice poreux). La phase stationnaire étant donc constituée d'un matériau poreux (taille des pores bien définie), le mécanisme principal de rétention des molécules de soluté repose sur les différences de pénétration des diverses molécules de soluté à l'intérieur des particules de gel. Les molécules de trop grande taille ne peuvent pas pénétrer dans les canaux du réseau du gel et sont entraînées à travers la colonne, principalement par le liquide interstitiel. En revanche, les petites molécules sont mieux à même d'entrer à l'intérieur des particules du gel, en fonction de la taille des pores et de leur distribution ; elles sont donc plus retenues que les grandes.

La séparation est optimale lorsque la distribution en taille des pores coïncide avec celle des macromolécules à analyser. Comme la synthèse ne permet d'obtenir qu'une distribution étroite des pores, il est souvent nécessaire de mettre plusieurs colonnes de différente porosité en série, ou d'utiliser un remplissage formé par un mélange de plusieurs gels, pour couvrir la totalité de la gamme des masses molaires à séparer.

A la sortie des colonnes, on trouve généralement un détecteur de concentration. Celui le plus couramment utilisé est le réfractomètre différentiel qui décèle les différences d'indice de réfraction entre celui du solvant pur et celui de l'éluant. La réponse d'un tel détecteur est proportionnelle à la concentration massique du polymère dans l'éluant, indépendamment de la masse molaire considérée.

Pour obtenir des données quantitatives à partir des travaux de CES, il est au préalable nécessaire d'étalonner la colonne, ce qui permet de caractériser la masse molaires des molécules éluées selon le volume d'éluion V_e suivant une fonction de type : $\log M = f(V_e)$. La méthode la plus courante consiste à injecter une série d'étalons de polystyrène (PS) étroits ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$ voisin de 1) de masses molaires variées et bien connues pour déterminer précisément leur volume d'éluion et construire la courbe d'étalonnage. L'analyse des étalons est menée dans les mêmes conditions expérimentales que celles déterminées pour l'analyse des échantillons. La courbe d'étalonnage $\log M = f(V_e)$ permet par la suite de connaître les \overline{M}_n et \overline{M}_w des échantillons.

4.1.3.2. Protocole expérimental

✓ Appareillage

Les copolymères sont étudiés par chromatographie d'exclusion stérique, avec un système de chromatographie d'exclusion stérique PL-GPC 50 Plus associé à un injecteur automatique PL-ASRT (Polymer laboratories, A Varian Inc.Company). Le détecteur utilisé est un réfractomètre différentiel (RI).

Le système d'analyse est composé de trois colonnes (Polymer laboratories, A Varian Inc.Company) en série : deux colonnes PLgel 5 μ m Mixed-C, 300 x 7,5 mm et une colonne PLgel 5 μ m 100, 300 x 7,5 mm.

Le système dispose également d'une pré-colonne (PLgel 5 μ m Guard, 50 x 7,5 mm, Polymer laboratories, A Varian Inc.Company) ce qui ramène la longueur totale à 950 mm pour un temps d'analyse de 38 min.

✓ Conditions expérimentales

Le THF est utilisé comme solvant d'éluion avec un débit de 1 mL.min⁻¹, volume d'injection 100 μ L et température du four 35°C. Les solutions sont filtrées sur des filtres Millipore (20 μ m).

Concernant les étalons, il s'agit d'une gamme de huit standards PS de MM 580 à 467000, solutions de 1 mg/mL à 0,5 mg/mL en fonction de la MM du standard.

✓ Analyse des composés de faible masse

Dans le cadre de ce travail, les molécules qui sont analysées en CES sont des oligomères avec des masses molaires relativement faibles. Afin de montrer qu'avec l'appareillage utilisé, la détermination des faibles masses molaires a un sens, nous avons tracé une courbe d'étalonnage à partir de monomères : en traçant le Log de la masse molaire de ces composés en fonction du temps de rétention correspondant au maximum du pic. Les données utilisées sont rassemblées dans le Tableau 68.

Echantillon	RT Max pic (min)	MW (g.mol ⁻¹)	Log(MW)
TetraSH	25,43	432,55	2,6360
1-Dodecanethiol	26,75	202,40	2,3062
Darocur 1173	27,25	164,20	2,2154
BA	28,00	128,17	2,1078
GMA	28,17	142,15	2,1527
PGE	28,40	150,17	2,1766
CHO	29,80	98,14	1,9918

Tableau 68. Monomères utilisés pour la courbe d'étalonnage.

La courbe d'étalonnage ainsi que son équation et le coefficient de détermination R^2 sont représentés sur la Figure 100.

Avec $R^2 = 0,977$, les résultats obtenus sont tout à fait corrects même pour des très faibles masses ($98 \text{ g.mol}^{-1} < M < 435 \text{ g.mol}^{-1}$).

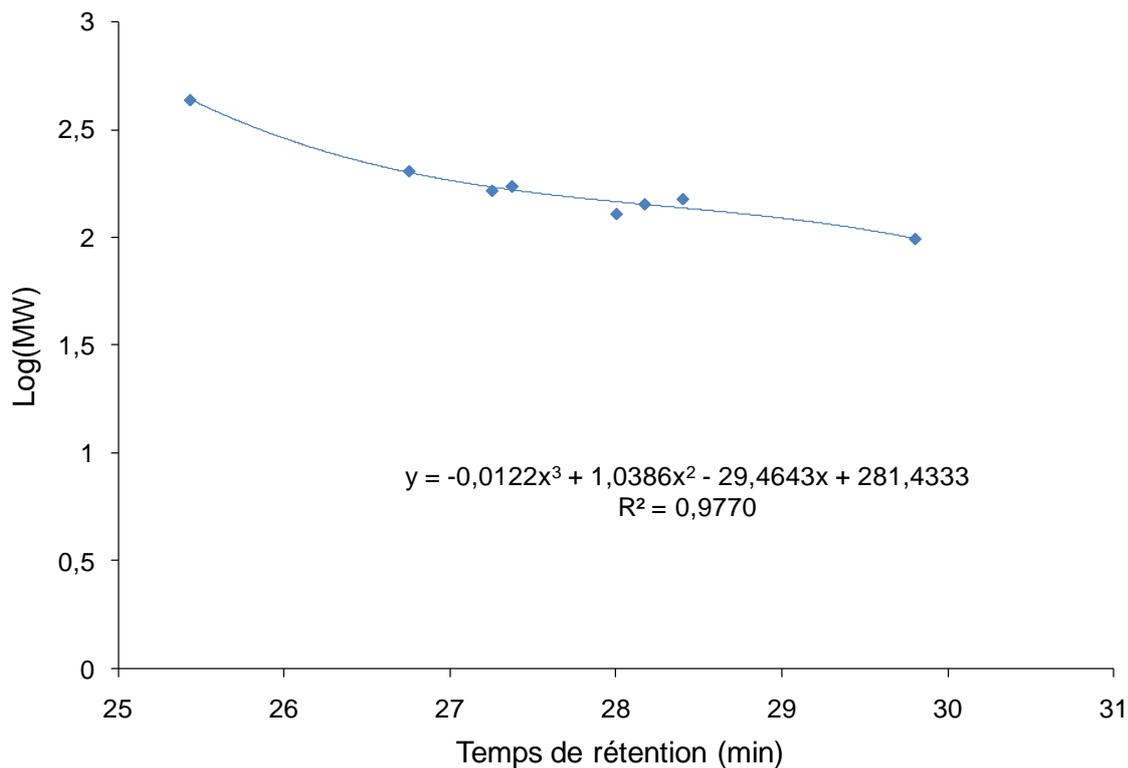


Figure 100. Courbe d'étalonnage pour les composés de très faible masse réalisée à partir des différents monomères (point expérimentaux et régression polynomiale d'ordre 3).

4.2. Méthodes d'analyse physico-chimique

4.2.1. Analyse viscosimétrique

Les analyses viscosimétriques sont réalisées à Astrium-ST avec un viscosimètre à rotation (système plan/plan) (Figure 101) permettant de mesurer simultanément le gradient de vitesse de cisaillement et la contrainte de cisaillement (viscosimètre AR 2000.ex de TA Instruments).

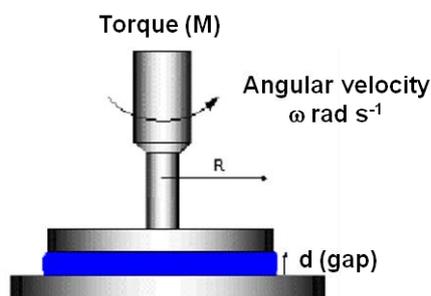


Figure 101. Schéma du viscosimètre à rotation (système plan/plan) utilisé pour la caractérisation des résines.

Les essais sont effectués avec une rampe de température (5°C/min de 20 à 100°C) afin d'obtenir les courbes de viscosité en fonction de la température. Le gradient de vitesse de cisaillement est de $D=1s^{-1}$.

4.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure les variations de poids dans un matériau en fonction de la température et/ou du temps en atmosphère contrôlée.

4.2.2.1. Constitution d'un appareil (Schéma 42)

Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données.

La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (par exemple azote ou argon) ; ce gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes.

Selon les modèles, l'appareil peut être plus ou moins automatisé (commandes de la pompe à vide et ouverture et fermeture des gaz manuelles, ou bien commandes automatisées avec électrovannes).

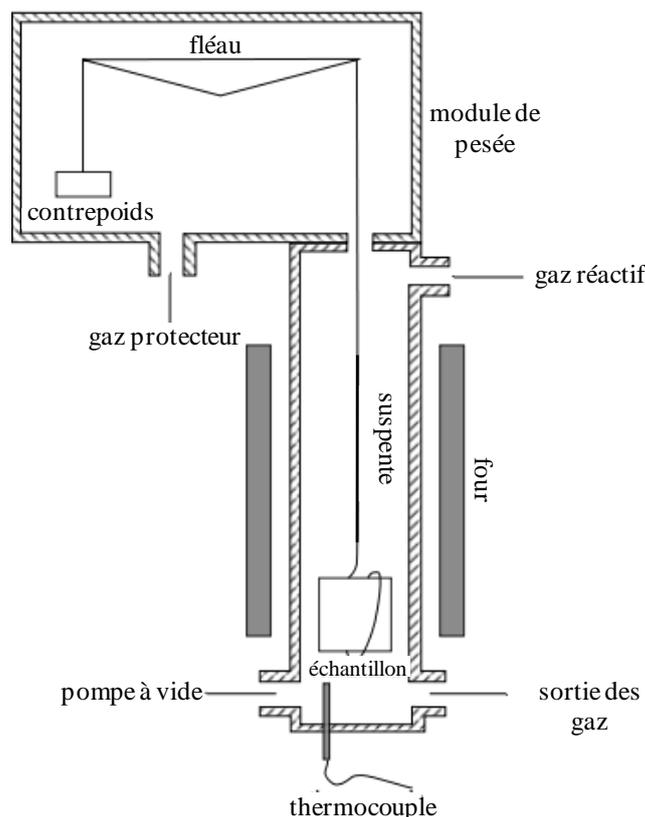


Schéma 42. Représentation schématique d'une ATG (le circuit de refroidissement n'est pas représenté).

4.2.2.2. Appareillage utilisé et mode opératoire

Les mesures ATG ont été réalisées à Astrium-ST avec une thermobalance SETARAM TAG 24. Cet appareil permet de mesurer la perte de masse d'un matériau en temps réel dans les conditions de température et de pression désirées et ce, durant un temps t fixé. La thermobalance est constituée de deux nacelles, l'une restant vide durant l'analyse, l'autre contenant le matériau à analyser. Ce cycle expérimental est utilisé pour comprendre les phénomènes de dégazage sur les résines crues. Les conditions du cycle sont les suivantes : 6h à 21°C (température ambiante), puis une rampe en température de 0,2°C/min de 21°C à 150°C, le tout sous une pression de 2 Pa.

4.2.3. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle (Dynamic Scanning Calorimetry ou DSC) permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) d'un point de vue thermodynamique. L'appareil utilisé est un modèle Q100 de TA Instruments. L'échantillon à analyser est placé

dans un creuset hermétique (la masse de l'échantillon est comprise entre 5 et 12 mg) et subit une rampe de température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de -70°C à 250°C .

4.2.4. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les analyses mécaniques dynamiques (Dynamic Mechanical Analysis ou DMA) sont effectuées à Astrium-ST sur un appareil DMA 2980 de chez TA Instruments.

Une mesure de DMA consiste à appliquer à une éprouvette de matériau une contrainte périodique et à observer sa réponse viscoélastique.

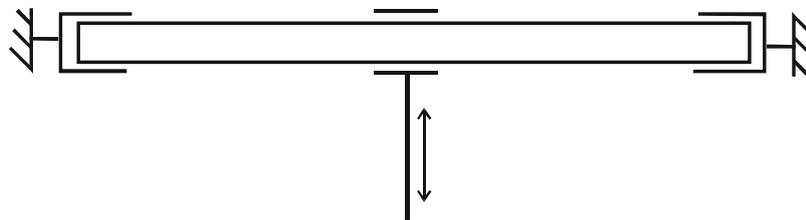


Schéma 43. Montage utilisé pour les analyses DMA en mode flexion double encastrement.

Les éprouvettes (barreaux de dimensions $5 \times 70 \text{ mm}^2$ avec une épaisseur de 2 mm) sont soumises aux conditions opératoires suivantes :

- Mode flexion double encastrement (Schéma 43),
- Fréquence fixe : 1Hz,
- Amplitude de débattement : 10 à 30 μm (défini en fonction de la raideur de l'éprouvette),
- Vitesse de montée en température $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,
- Gamme de température : -100°C à 350°C (à définir en fonction du besoin),
- Balayage Azote.

Le comportement d'un matériau polymère est celui d'un solide viscoélastique, c'est-à-dire intermédiaire entre deux situations limites :

- le solide dit élastique donnant une réponse simultanée et totale à la sollicitation,
- le solide dit visqueux donnant une réponse retardée et ne restituant pas intégralement l'énergie fournie lors de la sollicitation.

Lors d'une analyse DMA, la contrainte appliquée au matériau est périodique : le concept est basé sur l'observation de la réponse viscoélastique du matériau polymère soumis à une déformation oscillante. Cette technique permet d'observer les phénomènes de relaxation

mécanique dans un matériau telle que la transition vitreuse (transition α) ou des relaxations secondaires (transition β et γ) à plus faible température. Le module peut donc être exprimé par l'expression complexe $E^* = E' + i E''$, le module de conservation E' correspondant à l'énergie restituée (contribution de la partie élastique du polymère) alors que le module de perte E'' correspond à l'énergie perdue (contribution de la partie visqueuse).

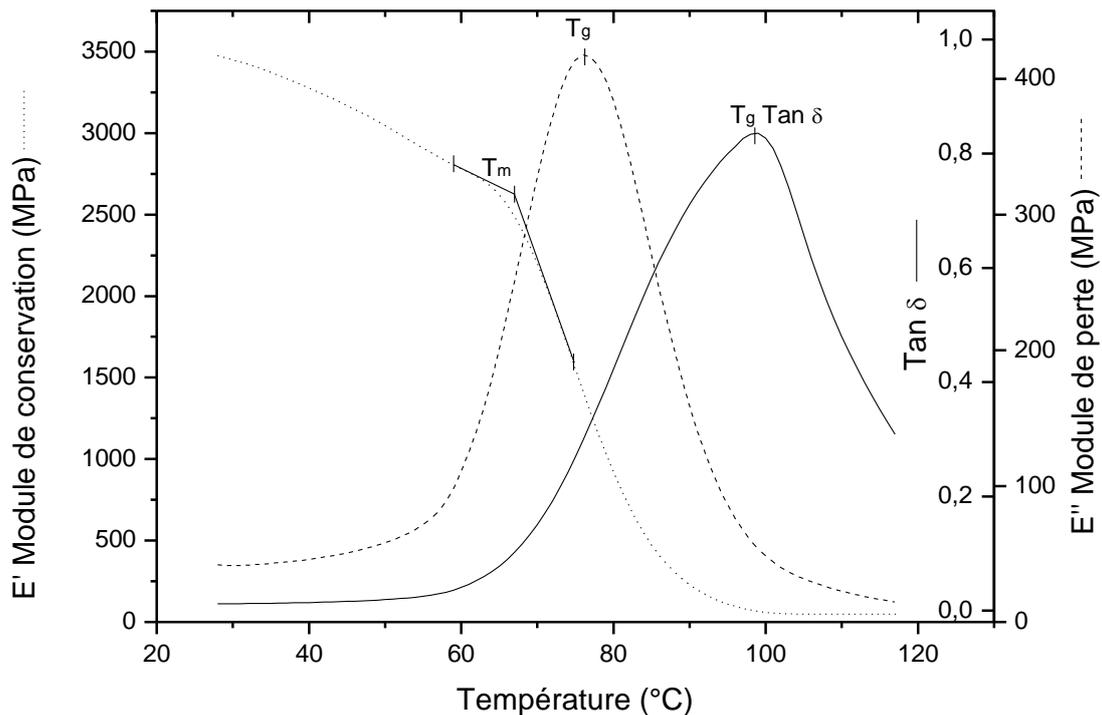


Figure 102. Exemple d'un spectre thermomécanique DMA permettant d'obtenir les informations relatives aux transitions vitreuses.

Les spectres thermomécaniques obtenus donnent accès à diverses informations (Figure 102) :

- ✓ T_m : Température de transition vitreuse dite mécanique qui correspond au début de perte des propriétés de l'échantillon (courbe $E' = f(T^\circ\text{C})$).
- ✓ T_g : Température de transition vitreuse thermodynamique. Température à laquelle le module de perte E'' qui correspond à la partie visqueuse du polymère est maximum (courbe $E'' = f(T^\circ\text{C})$).
- ✓ $\text{Tan } \delta$: Représente la quantité d'énergie dissipée par l'échantillon lors d'une sollicitation mécanique. $\text{Tan } \delta$ est calculé de la manière suivante $\text{Tan } \delta = E'' / E'$. La valeur de la température de transition vitreuse est déterminée au maximum de la courbe de $\text{tan } \delta$.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse avait pour objectifs d'étudier, sous un angle fondamental, les étapes clés du processus de polymérisation photo-amorcée par un acide de Lewis latent ; de développer des méthodes qualitatives de suivi et de modélisation des phénomènes clés en vue d'une meilleure maîtrise du procédé ; et de proposer des matériaux répondant au mieux aux cahiers des charges de l'industriel et de l'Agence spatiale européenne (ESA).

Dans un premier temps, nous avons choisi de ne pas prendre en compte les questions de dégazage liées à l'utilisation des matériaux dans l'espace afin d'examiner sur des systèmes modèles les différentes étapes des processus chimiques, de préciser les conditions de traitement, et d'évaluer les coûts énergétiques associés.

Cette étude a permis de confirmer les caractéristiques avantageuses du photo-amorceur CyFeAr pour les applications Gossamer : bonne sensibilité en lumière visible filtrée avec un film polyimide de 50 μm d'épaisseur, bonne stabilité thermique, caractère dormant pour les centres actifs produits par photolyse. De plus ce composé peut être synthétisé aisément avec un rendement satisfaisant en une étape.

L'étude du photo-amorceur dans des systèmes modèles a permis de bien suivre la réaction de photolyse mais également la post-polymérisation thermique.

Des sources lumineuses originales ont été utilisées : panneau électroluminescent, DELs ou encore des sources accompagnées d'infrarouge (lampes halogène). Les différents suivis de photolyse ont montré la validité de modèles cinétiques simples. La demi-vie du photo-amorceur a ainsi pu être déterminée sous des conditions variées : source lumineuse, épaisseur du film polyimide...

Les courbes expérimentales représentant les variations du taux de conversion en fonction du temps de recuit, pour une résine époxy modèle de type DGEBA, peuvent être modélisées grâce à une équation phénoménologique avec des paramètres ajustables. Pour une résine de composition simple, la photolyse et la polymérisation peuvent donc être suivies précisément.

Dans un deuxième temps, il a fallu intégrer la contrainte de la faible teneur en composés volatils pour la recherche de résines époxy compatibles avec un usage spatial. Ce travail, à caractère plus technologique, visait à développer des résines ou des mélanges de résines afin de répondre à des appels d'offres de l'ESA.

Le mélange de deux résines commerciales possédant des faibles taux de dégazage a permis de répondre assez vite à un cahier des charges sommaire. L'utilisation d'une telle

formulation avec le photo-amorceur CyFeAr permet d'obtenir des matériaux polymérisés dont les propriétés thermomécaniques satisfont les exigences requises. Cependant, l'utilisation d'un matériau à base de composants peu miscibles rend difficile l'imprégnation du tissu de fibres de verre. La modélisation de la polymérisation devient également beaucoup plus complexe à cause des réactivités différentes des deux constituants. Néanmoins, la post-polymérisation de la résine SU-8 a pu être suivie et modélisée.

Afin d'obtenir les propriétés thermomécaniques désirées : faible teneur en composés volatils, faible viscosité de la résine, il est apparu nécessaire de se tourner vers la synthèse sur mesure de copolymères réactifs. Divers outils d'ingénierie macromoléculaire ont été mis en œuvre pour obtenir l'architecture souhaitée, une teneur en fonctions réactives satisfaisante et pour contrôler les masses molaires.

La synthèse par voie radicalaire amorcée photochimiquement a permis de synthétiser de nombreux oligomères réactifs, à l'échelle de plusieurs centaines de grammes. Les différents degrés de liberté de la méthode de synthèse ont été explorés puis exploités : nature de l'amorceur ainsi que sa concentration, présence ou non d'agent de transfert, fonctionnalité de l'agent de transfert...

Les oligomères ainsi préparés couvrent un domaine de propriétés au sein duquel se trouvent des compromis viscosité / dégazage très intéressants compatibles avec diverses applications dans le cadre de projets avec l'ESA.¹²⁴

Au terme de ce travail, qui m'a permis d'acquérir de nouvelles compétences dans le domaine des matériaux polymères, plusieurs pistes apparaissent pour la poursuite de ce projet : d'un point de vue fondamental, il serait intéressant d'étudier la microstructure des réseaux formés par analyse RMN du solide ; d'un point de vue performances, les propriétés mécaniques des matériaux pourront être améliorées, par exemple en augmentant la quantité de GMA. Dans la mesure où cette étude ouvre la voie à des développements technologiques de plus grande ampleur, il sera également nécessaire de mettre au point une méthode de synthèse des copolymères à plus grande échelle.

¹²⁴ Defoort, B.; Coqueret, X.; Mille, M., Utilisation de résines durcissables contenant un prépolymère à base de (meth)acrylate de glycidyle pour la fabrication de matériaux composites à usage spatial. Demande de brevet français n° 09 51647 du 16/03/2009.

BIBLIOGRAPHIE

1. Cadogan, D. P.; Grahne, M. S. (ILC Dover, Inc.), Deployment control mechanisms for inflatable space structures. *33rd Aerospace Mechanisms Conference*, 19-21 May **1999**.
2. Grahne, M. S.; Cadogan, D. P. (ILC Dover, Inc.), Inflatable solar arrays: Revolutionary technology? *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference 1999*, 34th, 322-24.
3. Cadogan, D. P.; Stein, J.; Grahne, M. S. (ILC Dover, Inc.), Inflatable composite habitat structures for lunar and Mars exploration. *49th International Astronautical Congress*, Sept 28-Oct 2, **1998**, Melbourne, Australia, IAA-98-IAA.13.2.04.
4. Hoyt Haight, A. E.; Allred, R. E. et al., Design and fabrication of light rigidizable inflatable wings. *47th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*, 1-4 May **2006**, Newport, Rhode Island.
5. Cadogan, D. P.; Grahne, M. S.; Mikulas, M., Inflatable space structures: a new paradigm for space structures design. *49th International Astronautical Congress*, Sept 28-Oct 2, **1998**, Melbourne, Australia.
6. Cadogan, D. P.; Scarborough, S. E.; De, F., Rigidizable materials for use in Gossamer space inflatable structures. *42nd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference and Exhibit AIAA Gossamer Spacecraft Forum*, April 16-19, **2001**, Seattle, WA.
7. Cassapakis, C.; Thomas, M. (L'Garde, Inc.), Inflatable structures technology development overview. *AIAA 95-3738*, **1995**, Tustin, CA.
8. Guidanean, K.; Lichodziejewski, D. (L'Garde, Inc.), An inflatable rigidizable truss structure based on new sub-T_g polyurethane composites. *AIAA 02-1593*, **2002**.
9. Cadogan, D. P.; Scarborough, S. E. et al., Shape memory composite development for use in Gossamer space inflatable structures. *43rd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference and Exhibit AIAA Gossamer Spacecraft Forum*, April 22-25, **2002**, Denver, CO.
10. Bernasconi, M. C.; Köse, S, The space-rigidized thermal shield for the ESA Far Infrared Telescope (FIRST). *3rd European Symposium on Space Thermal Control and Life Support System*, October 6 **1988**, Noordwijk (NL). Also: ESA SP 288, 165-73.
11. Bernasconi, M. C.; Rits, W. J., Inflatable space rigidized support structures for large spaceborne optical interferometer systems. *IAF338 89*, *40th International Astronautical Congress*, October 7-13 **1989**, Noordwijk (NL). Also: Acta Astronautica 22, 145-53.
12. Allred, R. E.; Hoyt Haight, A. E.; Harrah, L. A.; McElroy, P. M.; Wise, R. *et al.* Inflatable spacecraft using Rigidization On Command concept. *41st AIAA /ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*, April **2000**, Atlanta, Georgia (AIAA-2000-1637).

13. Allred, R. E.; Hoyt Haight, A. E.; McElroy, P. M.; Scarborough, S., *et al.*, UV rigidized carbon-reinforced isogrid boom for Gossamer applications. *AIP Conf. Proc.* **2002**, 608, (Space Technology and Applications International Forum (STAIF 2002)), 406-13.
14. Allred, R. E.; Hoyt Haight, A. E.; McElroy, P. M.; Scarborough, S., *et al.*, Resin and manufacturing development for light curing inflatable composite booms. *45th AIAA /ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*, April **2004**, Palm Springs, California (AIAA-2004-1659).
15. Allred, R. E.; Hoyt Haight, A. E.; McElroy, P. M.; Scarborough, S., *et al.*, Design and fabrication of light rigidizable inflatable wings. *47th AIAA /ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*, May **2006**, Newport, Rhode Island (AIAA-2006-1695).
16. Defoort, B.; Peypoudat, V.; Bernasconi, M. C.; Chuda, K.; Coqueret, X., Recent advances in the rigidization of Gossamer structures. *Computational Methods in Applied Sciences* **2005**, 3, (Textile Composites and Inflatable Structures), 259-83.
17. Defoort, B., Review of rigidization technologies for flexible-wall expandable space structures. *Textile Composites and Inflatable Structures*, E. Oñate and B. Kröplin (Eds), CIMNE, **2003**, Barcelona.
18. TRP POCS *Polymerisation of composite structures in free-space conditions*, TN-1 Trade-off and selection of the composite structure. EADS-ST Document **2006**, ESTEC/Contract N°19226/05/NL/SFe.
19. Kondyurin, A.; Lauke, B.; Kondyurina, I.; Orba, E., Creation of biological module for self-regulating ecological system by the way of polymerization of composite materials in free space. *Advances in Space Research* **2004**, 34, (7), 1585-91.
20. Kondyurina, I.; Kondyurin, A.; Lauke, B.; Figiel, L.; Vogel, R.; Reuter, U., Polymerisation of composite materials in space environment for development of a Moon base. *Advances in Space Research* **2006**, 37, (1), 109-15.
21. Kondyurin, A.; Kostarev, K.; Bagara, M., Polymerization processes of epoxy plastic in simulated free space conditions. *Acta Astronautica* **2001**, 48, (2-3), 109-13.
22. Jesus, E., Rapport de stage (stagiaire ingénieur 2^{ième} année de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, stage effectué du 31/06/2003 au 19/12/2003 sous la direction de X. Coqueret et B. Defoort). Rigidification d'une structure Gossamer par polymérisation amorcée sous rayonnement UV.
23. Coqueret, X., Rapport LCOM de fin d'étude, Photopolymérisation sous lumière visible de résine époxy, **2004**.
24. Meier, K.; Bühler, N.; Zweifel, H.; Berner, G.; Lohse, F., Curable compositions containing metallocen complexes, activated primers obtained from them and their use. 1983 Eur. Pat. 0094915 Brevet Ciba-Geigy.

25. Defoort, B.; Coqueret, X.; Lacour, D., Rigidification de structures à déploiement par gonflage en particulier à usage spatial. **2004**, French Patent Application n° 2.876.983. Rigidization of structures to be deployed by inflating, particularly for use in space. **2006**, PCT Patent WO 2006 043009.

26. TRP SDASA *Structural Design of Advanced Solar Array*, ESTEC/Contract N° 16717/03/NL/CH.

27. Park, S.-J.; Seo, M.-K., Influence of catalyst content on the thermal and mechanical properties of epoxy resins initiated by a cationic latent thermal catalyst at elevated temperatures. *Macromolecular Materials and Engineering* **2003**, 288, (11), 894-99.

28. Dufour, P., State-of-the-art and trends in the radiation-curing market. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology* **1993**, 1, 1-47.

29. Yagci, Y.; Reetz, I., Externally stimulated initiator systems for cationic polymerization. *Progress in Polymer Science* **1998**, 23, (8), 1485-1538.

30. Crivello, J. V.; Lam, J. H. W., Diaryliodonium salts. A new class of photoinitiators for cationic polymerization. *Macromolecules* **1977**, 10, (6), 1307-15.

31. Crivello, J. V.; Lam, J. H. W., Photoinitiated cationic polymerization with triarylsulfonium salts. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1996**, 34, (16), 3231-53.

32. Crivello, J. V.; Ma, J.; Jiang, F.; Hua, H., *et al.*, Advances in the design of photoinitiators, photosensitizers and monomers for photoinitiated cationic polymerization. *Macromolecular Symposia* **2004**, 215, (Proceedings of the 2003 International Symposium on Ionic Polymerization and Related Processes), 165-77.

33. Bowser, R.; Davidson, R. S., Iron-arene complexes as free radical and cationic photoinitiators. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **1994**, 77, (2-3), 269-76.

34. Fouassier, J.-P.; Editor, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*. **1995**, ISBN-13: 978-1569901465, 388 pp.

35. Crivello, J. V.; Kong, S., Photoinduced and Thermally Induced Cationic Polymerizations Using Dialkylphenacylsulfonium Salts. *Macromolecules* **2000**, 33, (3), 833-42.

36. Abu-Abdoun, I. I.; Ledwith, A., Photoinitiated cationic polymerization of epoxide and vinyl monomers by p-trimethoxytrityl salts. *Journal of Polymer Research* **2007**, 14, (2), 99-105.

37. Decker, C., Photoinitiated crosslinking polymerisation. *Progress in Polymer Science* **1996**, 21,593-650.

38. Decker, C.; Moussa, K., Kinetic study of the cationic photopolymerization of epoxy monomers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1990**, 28, (12), 3429-43.
39. Sangermano, M.; Tasdelen, M. A.; Yagci, Y., Photoinitiated curing of mono- and bifunctional epoxides by combination of active chain end and activated monomer cationic polymerization methods. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, (21), 4914-20.
40. Penczek, S.; Kubisa, P.; Szymanski, R., Activated monomer propagation in cationic polymerizations. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia* **1986**, 3, 203-20.
41. Bednarek, M.; Biedron, T.; Kaluzynski, K.; Kubisa, P., *et al.*, Ring-opening polymerization processes involving activated monomer mechanism. Cationic polymerization of cyclic ethers containing hydroxyl groups. *Macromolecular Symposia* **2000**, 157, (International Symposium on Ionic Polymerization, 1999), 1-11.
42. Kubisa, P., Hyperbranched polyethers by ring-opening polymerization: Contribution of activated monomer mechanism. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41, (4), 457-68.
43. Yagci, Y.; Hepuzer, Y.; Onen, A.; Serhath, E., *et al.*, Photoactive polyepichlorohydrin: 1. Synthesis of polyepichlorohydrin with terminal benzoin groups by activated monomer polymerization. *Polymer Bulletin (Berlin)* **1994**, 33, (4), 411-16.
44. Hepuzer, Y.; Yagci, Y.; Biedron, T.; Kubisa, P., Photoactive epichlorohydrin. Part 2. Photoinitiated free-radical and promoted cationic polymerization by using polyepichlorohydrin with benzoin terminal groups. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1996**, 237, 163-71.
45. Yagci, Y.; Serhatli, I. E.; Kubisa, P.; Biedron, T., Synthesis of block copolymers by combination of an activated monomer and free radical polymerization mechanism. *Macromolecules* **1993**, 26, (10), 2397-9.
46. Roloff, A., Light-sensitive organometallic compounds in photopolymerization. *Advances in Chemistry Series* **1993**, 238, (Photosensitive Metal-Organic Systems), 399-409.
47. Nesmeyanov, A. N.; Vol'kenau, N. A.; Bolesova, I. N., Interaction of ferrocene and its derivatives with aromatic compounds. *Tetrahedron Letters* **1963**, (25), 1725-9.
48. Gill, T. P.; Mann, K. R., Photochemical generation of a reactive transition-metal fragment. Photochemically induced arene replacement reactions of the cyclopentadienyl(p-xylene)iron(II) ion. *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, (10), 3007-10.
49. Gill, T. P.; Mann, K. R., Synthetic applications of the photolysis of the cyclopentadienyliron-(p-xylene) cation. *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, 216, (1), 65-71.

50. Gill, T. P.; Mann, K. R., Photochemical properties of the cyclopentadienyl(h6-benzene)ruthenium(II) cation. The synthesis and reactions of a synthetically useful intermediate: the cyclopentadienyltris(acetonitrile)ruthenium(II) cation. *Organometallics* **1982**, 1, (3), 485-8.
51. McNair, A. M.; Schrenk, J. L.; Mann, K. R., Effect of arene substituents and temperature on the arene replacement reactions of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^6\text{-arene})]^+$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$. *Inorganic Chemistry* **1984**, 23, (17), 2633-40.
52. Schrenk, J. L.; Palazzotto, M. C.; Mann, K. R., Solvent and ion-pairing effects on the photochemical arene replacement reactions of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^6\text{-p-xyl})]^+$ (p-xyl = p-xylene). Evidence for a medium-assisted photochemical ligand replacement pathway from a LF excited state. *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, (26), 4047-9.
53. Curtis, H.; Irving, E.; Johnson, B. F. G., Organometallic photoinitiated polymerizations. *Chemistry in Britain* **1986**, 22, (4), 327-8,330.
54. Hendrickson, W. A.; Palazzotto, M. C., Photoinitiator activity, electrochemistry, and spectroscopy of cationic organometallic compounds. *Advances in Chemistry Series* **1993**, 238, (Photosensitive Metal-Organic Systems), 411-30.
55. Goh, Y.; Iijima, T.; Tomoi, M., Thermal latency of novel chelating borate catalysts as latent catalysts for epoxy-phenolic resins. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, (15), 2702-16.
56. Lee, H. L.; Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*. **1967**, ISBN-13: 978-0070369979, 882 pp.
57. Kim, Y. C.; Park, S.-J.; Lee, J.-R., Effects of N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate concentration on rheological properties in cationic epoxy cure system. *Polymer Journal (Tokyo)* **1997**, 29, (9), 759-65.
58. Park, S.-J.; Seo, M.-K., Influence of catalyst content on the thermal and mechanical properties of epoxy resins initiated by a cationic latent thermal catalyst at elevated temperatures. *Macromolecular Materials and Engineering* **2003**, 288, (11), 894-99.
59. Park, S.-J.; Seo, M.-K.; Lee, J.-R.; Lee, D.-R., Studies on epoxy resins cured by cationic latent thermal catalysts: the effect of the catalysts on the thermal, rheological, and mechanical properties. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 39, (1), 187-95.
60. Kim, M. S.; Lee, K. W.; Endo, T.; Lee, S. B., Benzylpyrazinium Salts as Thermally Latent Initiators in the Polymerization of Glycidyl Phenyl Ether: Substituent Effect on the Initiator Activity and Mechanistic Aspects. *Macromolecules* **2004**, 37, (15), 5830-4.
61. Crivello, J. V., Cationic photopolymerization of alkyl glycidyl ethers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, (9), 3036-52.

62. Crivello, J.V.; UV Curing: Science and Technology, Vol. 1, **1985** (S.P. Pappas, Editor), pp 24-77, Technology Marketing Corporation, Stamford, Connecticut.
63. Bulut, U.; Crivello, J. V., Investigation of the Reactivity of Epoxide Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization. *Macromolecules* **2005**, 38, (9), 3584-95.
64. Chen, X.; Chen, Y., Studies on active center concentration in photopolymerization of cyclohexene oxide initiated with iron-arene complex. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 66, (13), 2551-4.
65. Sipani, V.; Scranton, A. B., Dark-cure studies of cationic photopolymerizations of epoxides: characterization of the active center lifetime and kinetic rate constants. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41, (13), 2064-72.
66. Falk, B.; Zonca, M. R., Jr.; Crivello, J. V., Modification of photoinitiated cationic epoxide polymerizations by sulfides. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, (12), 2504-19.
67. Degrand, H.; Cazaux, F.; Coqueret, X.; Defoort, B., *et al.*, Thermal effects on the network structure of diglycidyl ether of bisphenol-A polymerized by electron-beam in the presence of an iodonium salt. *Radiation Physics and Chemistry* **2003**, 68, (5), 885-91.
68. Mille, M.; Coqueret, X.; Defoort, B.; Mahias, R.; Langlois, S., Radiation curable composites for in-orbit rigidization of inflatable satellite appendages: material selection and kinetic modelling of curing. *Textile Composites and Inflatable Structures III*, E. Oñate and B. Kröplin (Eds), CIMNE, **2007**, Barcelona, 171-174.
69. Defoort, B.; Defoort, D.; Coqueret, X., Electron-beam initiated polymerization of acrylate compositions, 2 Simulation of thermal effects in thin films. *Macromolecular Theory and Simulations* **2000**, 9, (9), 725-34.
70. TRP ESA Polymerisation of composite structures in free-space conditions ESTEC / Contract N° 19226/05/NL/SFe.
71. TRP ESA Ultra-Light Structures ESTEC / Contract N° 18738/05/NL/PM.
72. Kausch, H-H.; Heymans, N.; Plummer, C. J.; Decroly, P., Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne **2001**, Traité des matériaux (14), ISBN 2-88074-415-6, 141-64.
73. Leibler, L., Thermodynamique des mélanges de polymères. Groupe français d'études et d'applications des polymères, Strasbourg **1985**, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires (6), 1-28.
74. Meynié, L., Évolution et Contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable polymérisé sous cisaillement. [En ligne, Disponible sur : <http://docinsa.insa-lyon.fr/these/pont.php?id=meynie>] Thèse : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2003**, 51-8.

75. Fontanille, F.; Gnanou, Y., Chimie et physico-chimie des polymères. Dunod, Paris **2002**, ISBN-13 978-2100494934 , 46-82.
76. Zhang, J.; Tan, K. L.; Gong, H. Q., Characterization of the polymerization of SU-8 photoresist and its applications in micro-electro-mechanical systems (MEMS). *Polymer Testing* **2001**, 20, (6), 693-701.
77. Orhan, J. B.; Knaack, R.; Parashar, V. K.; Gijs, M. A. M., In situ fabrication of a polyacrylamide membrane in a microfluidic channel. *Microelectronic Engineering* **2008**, 85, (5-6), 1083-5.
78. Yu, H.; Balogun, O.; Li, B.; Murray, T. W., *et al.*, Fabrication of three-dimensional microstructures based on singled-layered SU-8 for lab-on-chip applications. *Sensors and Actuators, A: Physical* **2006**, A127, (2), 228-34.
79. Jiguet, S.; Bertsch, A.; Judelewicz, M.; Hofmann, H., *et al.*, SU-8 nanocomposite photoresist with low stress properties for microfabrication applications. *Microelectronic Engineering* **2006**, 83, (10), 1966-70.
80. Cho, J.-D.; Ju, H.-T.; Park, Y.-S.; Hong, J.-W., Kinetics of cationic photopolymerizations of UV-curable epoxy-based SU8-negative photoresists with and without silica nanoparticles. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, (9), 1155-63.
81. Anhoj, T. A.; Jorgensen, A. M.; Zauner, D. A.; Huebner, J., The effect of soft bake temperature on the polymerization of SU-8 photoresist. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2006**, 16, (9), 1819-24.
82. Carlier, J.; Chuda, K.; Arscott, S., *et al.*, High pressure-resistant SU-8 microchannels for monolithic porous structure integration. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2006**, 16, (10), 2211-19.
83. Ito, H.; Willson, C. G., Chemical amplification in the design of dry developing resist materials. *Polymer Engineering and Science* **1983**, 23, (18), 1012-18.
84. LaBianca, N.; Gelorme, J. D., High aspect ratio resist for thick film applications. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **1995**, 2438, (Advances in Resist Technology and Processing XII), 846-52.
85. Cazaux, F.; Coqueret, X.; Lignot, B.; Loucheux, C., *et al.*, Epoxidized polybutadiene: a novel prepolymer for cationically UV-curable coatings. *Journal of Coatings Technology* **1994**, 66, (838), 27-34.
86. Bakar, M.; Kobusinska, J.; Szczerba, J., Mechanical properties of epoxy resin modified with polycarbonate and reactive polybutadiene. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 106, (5), 2892-97.
87. Abadie, M. J. M.; Seghier, Z., Cationic photopolymerization of epoxidized polybutadiene. *European Coatings Journal* **1994**, (5), 264, 266, 268, 271-2.

88. Rana, D.; Matsuura, T.; Narbaitz, R. M.; Khulbe, K. C., Influence of hydroxyl-terminated polybutadiene additives on the poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, (4), 2292-303.
89. Defoort, B.; Mille, M.; Coqueret, X.; Bernasconi, M. C.; Calard, V.; Langlois, S., Development and testing of rigidifiable composites for structural applications in space. *Textile Composites and Inflatable Structures III*, E. Oñate and B. Kröplin (Eds), CIMNE, **2007**, Barcelona, 167-70.
90. Defoort, B.; Mahias, R.; Lacour, D.; Coqueret, X.; Mille, M., Utilisation de résines polymérisables, à faible dégazage sous vide, pour la fabrication de matériaux composites à usage spatial. Demande de brevet français n° 08 55766 du 28/08/2008.
91. Kalal, J.; Svec, F.; Marousek, V., Reactions of epoxide groups of glycidyl methacrylate copolymers. *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia* **1974**, 47, (Transform. Funct. Groups Polym., Prague IUPAC Microsymp. Macromol., 13th, 1973), 155-66.
92. Iwakura, Y.; Kurosaki, T.; Ariga, N.; Ito, T., Copolymerization of methyl methacrylate with glycidyl methacrylate and the reaction of the copolymer with amines. *Makromolekulare Chemie* **1966**, 97, 128-38.
93. Paul, S.; Ranby, B., Studies of methyl methacrylate-glycidyl methacrylate copolymers: copolymerization to low molecular weights and modification by ring-opening reaction of epoxy side groups. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1976**, 14, (10), 2449-61.
94. Kalal, J., Epoxy and aldehyde polymers as reagents. *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia* **1978**, 62, (Int. Symp. Macromol.), 251-70.
95. Valette, L.; Massardier, V.; Pascault, J.-P.; Magny, B., Synthesis and photopolymerization of acrylic acrylate copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, (3), 753-63.
96. Kenawy el, R.; Abdel-Hay, F. I.; el-Raheem, A.; el-Shanshoury, R., *et al.*, Biologically active polymers: synthesis and antimicrobial activity of modified glycidyl methacrylate polymers having a quaternary ammonium and phosphonium groups. *Journal of controlled release: official journal of the Controlled Release Society* **1998**, 50, (1-3), 145-52.
97. Feit, E. D.; Wurtz, M. E.; Kammlott, G. W., Sol-gel behavior and image formation in poly(glycidyl methacrylate) and its copolymers with ethyl acrylate. *Journal of Vacuum Science and Technology* **1978**, 15, (3), 944-7.
98. Selvamalar, C. S. J.; Vijayanand, P. S.; Penlidis, A.; Nanjundan, S., Homopolymer and copolymers of 4-benzoyloxycarbonylphenyl acrylate with glycidyl methacrylate: Synthesis, characterization, reactivity ratios, and application as adhesive for leather. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91, (6), 3604-12.
99. Vijayaraghavan, P. G.; Reddy, B. S. R., 4-chlorophenyl acrylate and glycidyl methacrylate copolymers: synthesis, characterization, reactivity ratios, and application. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry* **1999**, A36, (9), 1181-95.

100. Matyjaszewski, K.; Davies, T. P.; Editors, *Handbook of Radical Polymerization*. Edition August **2002**, Print ISBN: 9780471392743, 920 pp.
101. Le, T. P.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Polymerization with living characteristics with controlled dispersity, polymers prepared thereby, and chain-transfer agents used in the same. PCT Int. Appl. (**1998**) WO 9801478, 88 pp.
102. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules* **1995**, 28, (5), 1721-23.
103. Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, (20), 5614-5.
104. De La Fuente, J. L.; Canamero, P. F.; Fernandez-Garcia, M., Synthesis and characterization of glycidyl methacrylate/butyl acrylate copolymers obtained at a low temperature by atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, (6), 1807-16.
105. Otazaghine, B.; Boyer, C.; Robin, J. J.; Boutevin, B., Synthesis of telechelic oligomers by atom transfer radical polymerization: A study of acrylate monomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, (11), 2377-94.
106. Mayo, F. R.; Lewis, F. M., Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *Journal of the American Chemical Society* **1944**, 66, 1594-1601.
107. Dhal, P. K.; Ramakrishna, M. S.; Babu, G. N., Copolymerization of glycidyl methacrylate with alkyl acrylate monomers. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1982**, 20, (6), 1581-5.
108. Mayo, F. R., Chain transfer in the polymerization of styrene: the reaction of solvents with free radicals. *Journal of the American Chemical Society* **1943**, 65, 2324-9.
109. Kharchenko, S. B.; Kannan, R. M.; Cernohous, J. J.; Venkataramani, S., Role of Architecture on the Conformation, Rheology, and Orientation Behavior of Linear, Star, and Hyperbranched Polymer Melts. 1. Synthesis and Molecular Characterization. *Macromolecules* **2003**, 36, (2), 399-406.
110. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Editors, *Polymer Handbook, Fourth Edition*. **1998**, ISBN-13: 978-0471166283, 1920 pp.
111. Dietlin, C.; Lalevee, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P., *et al.*, Reactivity and efficiency of difunctional radical photoinitiators. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 107, (1), 246-52.

112. Goupy, J., *Pratiquer les plans d'expériences*. Dunod, 2005, ISBN 2-10-004217-3, 551 pp.
113. Pichavant, L.; Coqueret, X., Optimization of a UV-curable acrylate-based protective coating by experimental design. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 63, (1), 55-62.
114. Bovey, F. A., *High-Resolution NMR of Macromolecules*. New York, Academic Press, **1972**, ISBN-13: 9780121197407, 466 pp.
115. Dhal, P. K.; Babu, G. N.; Nanda, R. K., Microstructure elucidation of glycidyl methacrylate-alkyl acrylate copolymers by carbon-13 NMR spectroscopy. *Macromolecules* **1984**, 17, (6), 1131-5.
116. Espinosa, M. H.; del Toro, P. J. O.; Silva, D. Z., Microstructural analysis of poly(glycidyl methacrylate) by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. *Polymer* **2001**, 42, (8), 3393-7.
117. Boyd, D. C.; Johnson, B. J.; Mann, K. R., Photochemical and electrochemical studies of an organometallic sandwich compound: an inorganic chemistry experiment. *Journal of Chemical Education* **1992**, 69, (12), A315-A316, A318-A319.
118. Jasurek, B.; Valis, J.; Weidlich, T., New photoinitiators for cationic polymerization for printing inks. RadTech Europe 03, Conference Proceedings, Nov. 3-5, **2003**, Berlin, Germany.
119. Masterson, D. S.; Tratz, C. M.; Behrens, B. A.; Glatzhofer, D. T., Hydrogenation of Iron(II) Cationic Complexes of Naphthalene and Methyl-Substituted Naphthalenes. *Organometallics* **2000**, 19, (3), 244-9.
120. Wong, F. F.; Chen, K.-L.; Lin, C. M.; Yeh, M.-Y., New investigation of 1-substituted imidazole derivatives as thermal latent catalysts for epoxy-phenolic resins. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104, (5), 3292-3300.
121. Kim, M. S.; Lee, K. W.; Endo, T.; Lee, S. B., Benzylpyrazinium Salts as Thermally Latent Initiators in the Polymerization of Glycidyl Phenyl Ether: Substituent Effect on the Initiator Activity and Mechanistic Aspects. *Macromolecules* **2004**, 37, (15), 5830-4.
122. Safa, K. D.; Nasirtabrizi, M. H., Ring opening reactions of glycidyl methacrylate copolymers to introduce bulky organosilicon side chain substituents. *Polymer Bulletin (Heidelberg, Germany)* **2006**, 57, (3), 293-304.
123. Odeberg, J.; Rassing, J.; Jonsson, J.-E.; Wesslen, B., Influence of spacer groups on grafting ability, curing ability, and film properties of water-based radiation curable latexes. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 70, (5), 897-906.
124. Defoort, B.; Coqueret, X.; Mille, M., Utilisation de résines durcissables contenant un prépolymère à base de (meth)acrylate de glycidyle pour la fabrication de matériaux composites à usage spatial. Demande de brevet français n° 09 51647 du 16/03/2009.

ANNEXES

ANNEXE 1

Matériaux SU-8 / PBE : Tests de stabilité au stockage

1. Introduction

Dans le cadre du projet POCS, des tests de stabilité au stockage sur des tissus pré-imprégnés et des résines ont été réalisés. L'objectif était d'étudier la stabilité chimique des mélanges de résines et des pré-imprégnés, et l'aptitude du matériau à polymériser après une longue période de stockage.

Les tests portent sur la formulation SU-8/PBE (proportions massiques 50/50) contenant 3 pcr de photo-amorceur CyFeAr.

Le test de vieillissement a été réalisé suivant un plan d'essai bien précis : avec des mesures de conversion et de réactivité sur les résines et les tissus pré-imprégnés (composés de deux plis de tissus de fibre de verre imprégnés en sandwich entre un film de Kapton de 25 μ m d'épaisseur et un film de Kapton aluminisé de 50 μ m d'épaisseur) pour deux températures de stockage ($T=5^{\circ}\text{C}$ et $T=20^{\circ}\text{C}$), six intervalles de temps (étalés sur 128 jours) et trois échantillons par point de mesure.

2. Mesures de conversion

L'analyse infrarouge à Transformée de Fourier est effectuée à l'aide d'un spectromètre IRTF Nicolet Avatar 320.

Les résines sont diluées dans du dichlorométhane et analysées en spectroscopie infrarouge en transmission dans une cellule à liquide (trajet optique 100 μ m). Le spectre infrarouge du dichlorométhane a été enregistré afin de vérifier qu'il ne présente pas de bandes d'absorption susceptible de se superposer à celles correspondant aux bandes aromatiques (1610 cm^{-1}) et aux fonctions époxy (915 cm^{-1}) des résines et ainsi de fausser les calculs des taux de conversion.

Pour calculer le taux de conversion on utilise le rapport $R(0) = 1,941$ obtenu grâce aux mesures effectuées avec la cellule à liquide ayant pour but la mise au point d'une méthode de dosage des époxy dans des mélanges SU-8/PBE. Cette méthode est suffisamment précise pour être validée pour cette étude (5% incertitude).

2.1. Résines

Le niveau de conversion mesuré après un vieillissement à 20°C n'est pas significatif au cours du premier mois. Une légère variation au-dessus du seuil de 5% (incertitude sur la méthode de mesure) est observée après une période de 84 jours et confirmée par les mesures à 128 jours.

2.2. Tissus pré-imprégnés

Il est important de noter qu'en travaillant sur des tissus pré-imprégnés il y a plus d'erreur de dispersion que sur les résines brutes. Lors de la dissolution dans le dichlorométhane de la résine imprégnée, des particules insolubles sont en effet observées dans les solutions obtenues.

A $t=0$, la conversion de pré-imprégnés atteint un niveau significatif par rapport à la résine libre de tout renforcement. Ceci est un résultat important. Les conversions plus élevées, avant et après le vieillissement pourraient être dues à divers problèmes survenant lors de l'imprégnation de la fibre de verre. Le vieillissement apporte une contribution supplémentaire à la consommation de fonctions monomère, en particulier pendant le stockage à $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Le taux de conversion mesuré après 128 jours atteint 50%.

Il est noter que l'aspect du matériau change au cours du vieillissement: la texture du pré-imprégné qui présente initialement un effet de tack évolue progressivement vers une forme sèche avec une certaine rigidité.

3. Mesures de réactivité

Pour évaluer la réactivité des résines, une petite quantité de résine est déposée dans une coupelle en aluminium d'environ 5 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur (coupelle pour analyses DSC), recouverte d'une feuille de PET, puis irradiée pendant 48h sous un panneau électroluminescent avec une post-cuisson de 1h à 80°C.

Les tissus imprégnés sont placés sur le panneau électroluminescent (format A4) et irradiés pendant 14h. Une post-cuisson de 1h à 60°C est effectuée.

Par abrasion des matériaux obtenus, une pastille KBr est réalisée puis analysée par spectroscopie IR afin de déterminer le taux de conversion.

3.1. Résines

Les taux de conversion obtenus après traitement des résines sont compris entre 41 et 66%. La réactivité des résines ne semble pas diminuer avec le temps.

3.2. Tissus pré-imprégnés

Les taux de conversion sont relativement élevés, compris entre 53 et 72%. Le vieillissement ne semble pas avoir d'effet sur l'aptitude à réagir.

4. Effet de l'ensimage des fibres de verre

Lors de ces tests de vieillissement, un fait important a été observé : les tissus pré-imprégnés non traités atteignaient un niveau de conversion significatif à $t=0$, comparé aux valeurs obtenues avec les résines brutes. Il est donc intéressant de s'interroger sur l'origine de ce phénomène.

Il était tout d'abord possible que le photo-amorceur CyFeAr apporte une contribution sur la bande invariante des aromatiques à 1607 cm^{-1} . Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures infrarouge ont été réalisées sur des mélanges 50/50 sans CyFeAr et avec.

$$R(0) = \frac{A^{mél}_{915\text{cm}^{-1}}}{A^{mél}_{1607\text{cm}^{-1}}} = 1,941$$

Mais les rapports $R(0)$ des mélanges 50/50 avec et sans photo-amorceur sont identiques, l'amorceur n'apporte donc aucune contribution sur la bande aromatique invariante à 1607 cm^{-1} .

Dans un second temps, nous avons considéré qu'une réaction pouvait se produire entre les fibres de verre et la résine durant l'imprégnation à cause de l'ensimage des fibres de verre. Des tests d'imprégnation ont donc été réalisés avec des fibres de verre brutes, des fibres de verre désensimées et des échantillons témoins (résine entre deux carrés de toile anti-adhérente revêtue de polymère perfluoré sans fibre de verre). Un extracteur de Soxhlet est utilisé pour désensimer la fibre de verre commerciale. Deux essais sont réalisés (pendant 24h), l'un avec du DMF comme solvant et l'autre avec du dichlorométhane. Dans le premier cas le tissu de

verre est rincé dans plusieurs bains de méthanol et il est ensuite laissé toute une nuit dans une étuve à 80°C. Dans le deuxième cas, le tissu est laissé deux jours dans l'étuve à 80°C.

Le taux de conversion de la résine 50/50/3parts d'amorceur a été vérifié comme égal à 0 avant les tests d'imprégnation. Durant le processus d'imprégnation, la température de la résine atteint 110°C pendant 2 à 3 min. Ce cycle thermique a été appliqué en se basant sur les imprégnations antérieures réalisées par Astrium-ST. Dans un but de comparaison, le même cycle thermique a été appliqué aux échantillons témoins (résine sans fibre de verre).

Les résultats obtenus montrent qu'un taux de conversion plus élevé est obtenu lorsque la résine n'est pas en contact avec les fibres de verre (seulement entre deux carrés de toile anti-adhérente revêtue de polymère perfluoré). L'utilisation d'un tissu de fibres de verre désensimé ne semble pas conduire à des taux de conversion plus faibles que ceux obtenus avec l'ensimage original des fibres de verre commerciales.

Nous pouvons donc en conclure que le tissu de verre utilisé et son ensimage ne sont pas responsables du taux de conversion élevé observé à $t=0$ sur les pré-imprégné avec la résine SU-8/PBE (50/50) et 3 pcr d'amorceur CyFeAr, ainsi que de l'évolution de la conversion durant le test de vieillissement. Ces effets sont probablement dus à un surchauffage du matériau lors de la phase d'imprégnation, car avec cette résine, la plage de température favorable à une imprégnation aisée et celle permettant de ne pas nuire à la stabilité de la résine sont très proches.

5. Conclusion

L'étude de la stabilité au stockage a montré une légère augmentation de la conversion lors du vieillissement de pré-imprégnés et de résine à température ambiante. Les matériaux sont cependant stables à 5°C.

Fait intéressant, un niveau plus élevé de conversion est mesuré à $t = 0$ sur les pré-imprégnés comparé à la résine. Il semble qu'un phénomène se produit au cours de l'imprégnation des fibres de verre, ce qui conduit à une augmentation de la conversion et, éventuellement, une légère diminution de la stabilité du matériau. Cependant, il a été montré que ce phénomène n'est pas dû à l'ensimage des fibres de verre. La diminution de la stabilité du matériau est très probablement due à un surchauffage du matériau durant le processus de fabrication.

Remerciements

Un moment émouvant pour le doctorant est le jour où il entreprend d'écrire ses remerciements. D'abord car cela signifie que la fin est proche, ce qui en soi est une très bonne nouvelle et par ailleurs car cela permet de remercier toutes les personnes qui ont supporté nos sautes d'humeur au cours de ces trois années de thèse. Donc je me lance...

Il m'a fallu quitter le sud-est de la France (ses 360 jours de soleil par an, ses plages, son accent chantant,...) pour venir faire ma thèse à Reims (où ça ?! Oserais-je préciser qu'une carte de France m'a été nécessaire pour situer cette ville qui m'était complètement inconnue... ah oui quand même c'est vraiment au nord !!). Mais heureusement les doctorants de l'ICMR m'ont accueillie à bras ouverts dans la cité du champagne me permettant ainsi de rendre mes journées et soirées animées et de prendre avec le sourire le choc climatique auquel j'étais confrontée (de la neige au mois de novembre ?!). Je tiens donc à leur adresser ici mes profonds remerciements (je préfère ne pas les citer de peur d'oublier quelqu'un...).

Je souhaite remercier vivement tous les membres de « mon » équipe pour leur convivialité sans limite qui a rendu mon travail de thèse plus agréable et pour avoir supporté avec humour mes mauvaises humeurs et mes pétages de plombs (oui la vie d'un thésard est semée d'embûches et il lui arrive de craquer...mais rien de bien grave rassurez-vous !).

En particulier, dans leur ordre d'apparition, Loïc qui m'a fait redécouvrir la grande chanson française, qui m'a prouvé qu'on pouvait assister à un pot de thèse bien arrosé et enchaîner avec « une petite répèt' » sans le moindre souci (ou presque, merci la machine à café) et qui j'espère saura se souvenir qu'un rangement efficace se fait avec des boîtes ! Merci à Ali pour son incroyable gentillesse, pour m'avoir fait goûter aux gâteaux libanais et autres spécialités, et pour tous les services qu'il a pu me rendre en réussissant à trouver (où me direz-vous? un magicien ne dévoile jamais son secret !) le petit objet indispensable à ma manip mais introuvable au laboratoire. Merci à Mickaël pour son humour gras (mais tellement efficace). Même si je leur ai souvent reproché, je tiens à dire à ces ingénieurs qui n'ont pas de DEA (ils se reconnaîtront) et qui viennent quand même faire une thèse, que je ne leur en tiendrai pas rigueur... Et enfin merci à Christelle, bien qu'arrivée tardivement, pour sa bonne humeur et pour ses belles cinétiques de dernière minute qui ont pu être insérées dans ce mémoire!

Je tiens également à remercier Caro pour avoir fait de son laboratoire mon labo d'adoption dans lequel je me précipitais dès que la synthèse organique me jouait des tours. Elle a toujours trouvé le temps (oui oui même entre 4 colonnes, 2 distillations et 3 purifications, rien que ça !) de répondre à toutes mes interrogations. Je la remercie aussi ainsi que Jean-Luc et toute son équipe pour les pots clandestins dans leurs bureaux à des heures parfois incongrues. Car soyons honnêtes, la productivité du thésard dépend forcément d'un certain nombre d'éléments. Elle est tout sauf constante. Décuplée à la veille d'une deadline impérative, elle est par contre extrêmement réduite à d'autres moments (je pense que tout le monde a entendu parler du symptôme du vendredi après-midi...).

Merci à tout le personnel de l'ICMR qui a contribué à ce que ma thèse se déroule dans de bonnes conditions. Merci à Dominique Harakat pour les analyses en spectrométrie de masse, à Sylvie Lanthony pour les analyses élémentaires, à Aurélien Lebrun pour la RMN et merci à Jaja pour sa bonne humeur et sa disponibilité pour tous nos besoins urgents de dernière minute !

Merci également à toutes les personnes de la plateforme Gossamer pour leur accueil chaleureux lors de mes visites à Saint Médard en Jalles. Merci également à Jean-Christophe Pasquet pour toutes les analyses thermiques qu'il a réalisées, et pour ses précieux conseils dans ce domaine.

Je souhaite exprimer ici ma reconnaissance à mes parents et à mon « joli papa » adoptif grâce à qui je suis arrivée jusqu'ici et qui m'ont permis de réaliser mes études dans des conditions plus que favorables. Promis le « gagatorium » ce n'est pas pour tout de suite !

Enfin merci à toi Clément d'être tous les jours à mes côtés (je sais, ce n'est pas toujours facile mais j'y travaille!!). Merci d'avoir été à mon écoute durant toute ma thèse, d'avoir supporté mes coups de blues et mes coups de stress (quand à minuit je me demande si j'ai bien fermé la bouteille de gaz et qu'il faut se déplacer pour s'apercevoir que tout est en ordre !) mais aussi de m'avoir fait profiter de tes nombreux conseils chimiques et de ta maîtrise dans l'art d'écrire une thèse (voire deux).

RESUME

L'utilisation d'éléments de structures rigides gonflables doit permettre de réduire la masse, le volume en configuration pliée, ainsi que les coûts de fabrication d'éléments structuraux attachés aux satellites artificiels. Dans ce contexte, une technologie permettant le durcissement d'un composite multicouche par voie photochimique a été développée. La polymérisation de résines époxy amorcées par un complexe d'hexafluorophosphate cyclopentadiényle-Fe(II)-arène a été retenue comme voie privilégiée pour la rigidification des structures.

Des composés modèles ont d'abord été étudiés, sous un angle fondamental, dans le but d'examiner les étapes clef du processus de polymérisation photo-amorcée et de développer des méthodes quantitatives de suivi et de modélisation des phénomènes afin d'apporter des éléments de compréhension en vue d'une meilleure maîtrise du procédé. La contrainte de la faible teneur en composés volatils a ensuite été intégrée dans la recherche de nouvelles formulations compatibles avec un usage spatial, d'abord en se tournant vers des prépolymères époxy commerciaux.

Afin d'obtenir les propriétés thermomécaniques désirées, il est apparu nécessaire de se tourner vers la synthèse sur mesure de copolymères réactifs à base de méthacrylate de glycidyle. Le point clef étant de contrôler les propriétés antagonistes d'une faible viscosité (poids moléculaires pas trop élevés) et d'une faible teneur en composés volatils. Divers outils d'ingénierie macromoléculaire ont été utilisés pour jouer sur l'architecture moléculaire, la teneur en fonctions réactives et les masses molaires.

MOTS-CLES : Photopolymérisation, Epoxydes, Polymérisation cationique, Acide de Lewis latent, Applications spatiales, Matériaux composites.

RIGIDIZATION OF ULTRA LIGHT COMPOSITE STRUCTURES FOR SATELLITES BY CATIONIC PHOTOPOLYMERIZATION OF EPOXIDES

The development of original concepts such as inflatable and rigidizable structures for satellite appendages is driving the need for in-orbit rigidization technologies. Polymerization of composite in free space environment appears as one of the most promising processes among those envisioned to turn a foldable, inflatable structure into a rigid, load-bearing structure. In this context, the polymerization of epoxy resins photoinitiated by a Fe(II) cationic complex of methylnaphthalene was developed for the rigidization of inflatable structures.

Model compounds were first studied from a fundamental point of view, in order to examine the key steps of the cationic photoinitiated polymerization reaction and to develop quantitative methods for monitoring and modeling the different steps of the curing reaction. The constraint of low content in volatile compounds in the uncured materials was then taken into account by considering commercial reactive prepolymers.

For obtaining the desired thermomechanical properties, it became necessary to move towards the synthesis of reactive copolymers including glycidyle methacrylate units. The key point is to control the antagonistic properties of low viscosity (molecular weight not too high) and low content in volatile compounds. Various macromolecular engineering tools were used to obtain the desired architecture, with appropriate content in reactive functions and molecular weight.

KEYWORDS: Photopolymerization, Epoxides, Cationic polymerization, Latent Lewis acid, Space applications, Composite materials.