



Conclusion générale et perspectives

.....

Conclusion générale et perspectives

Notre travail s'est scindé en deux parties distinctes comprenant les systèmes réticulant par polymérisation cationique et les systèmes réticulant par voie radicalaire.

En ce qui concerne les systèmes réticulant par voie cationique, nous avons réalisé deux types de greffages. Tout d'abord nous avons greffé des groupements styréniques sur l'huile de ricin par condensation de cette dernière avec le TMI. Le greffage fut un succès car nous avons obtenu entre 2 et 2,5 groupements styréniques par triglycéride selon la température de réaction. Cependant, la polymérisation ne donna aucun résultat car les groupements réactifs étaient trop « dilués » dans l'huile. De plus, ces groupements apportaient au milieu, de par leur structure, une viscosité élevée constituant un obstacle supplémentaire à la polymérisation.

Nous avons donc tenté de greffer de plus petites molécules afin de leur faire jouer le rôle de diluants réactifs. Nous avons donc réalisé le greffage total du TMI sur un polyoxyde d'éthylène et sur une jeffamine ainsi que directement sur les mélanges de ces monomères avec l'huile de ricin. Cependant, les viscosités de ces produits modifiés étaient trop grandes pour permettre toute polymérisation.

La deuxième solution était donc de greffer des groupements plus réactifs sur l'huile de ricin. Nous avons choisi de greffer des groupements éther vinyliques sur l'huile de ricin par modification d'une amine en isocyanate et greffage subséquent par condensation avec les OH de l'huile. Les résultats de ce greffage ont été satisfaisants car nous avons eu un taux de greffage de 1,7 groupements par triglycéride. La polymérisation n'a cependant produit que des oligomères et nous n'avons pas réussi à obtenir un produit réticulé.

Les huiles modifiées en vue de leur polymérisation par voie cationique n'ont pas mené à des produits pouvant être utilisés comme véhicules d'encres photopolymérisables. Afin de pouvoir les utiliser comme véhicule, il faudrait trouver un moyen d'augmenter les taux de greffage tout en maintenant constante la viscosité de l'huile, notamment dans le cas du greffage des groupements styréniques avant de réaliser toute l'étude de réactivité photochimique et les essais de formulations.

La conception de systèmes réticulant par voie radicalaire a été constituée de deux greffages. Tout d'abord, nous avons greffé des groupements acrylates par estérification de l'huile de ricin avec le chlorure d'acryloïle et avons abouti au greffage de 2,7 fonctions pour HR-AC. Les polymérisations thermiques mais aussi photochimiques ont toutes deux donné des produits réticulés avec de bons rendements car après 3 minutes d'irradiation le taux de conversion des insaturations est déjà supérieur à 80%.

Nous avons ensuite tenté un deuxième greffage sans produit « chloré » car ces réactifs sont très toxiques. Nous avons donc réalisé l'acrylation de l'huile de soja époxydée avec l'acide acrylique pour produire HSE-AA. Cette voie de synthèse possède le gros avantage de pouvoir contrôler le taux de greffage des triglycérides en contrôlant le temps de réaction et d'aboutir à des taux de greffage élevés car après 4 heures de greffage, chaque triglycéride compte en moyenne 4,6 acrylates. Ensuite, la polymérisation de ces produits est donc très rapide qu'elle ait lieu par amorçage thermique ou photochimique. Avec 2% de photoamorceur, 2 secondes d'irradiation suffisent pour avoir un taux de conversion des insaturations supérieur à 80%.

La comparaison des deux systèmes évoqués ci-dessus nous a donc amené à choisir HSE-AA car c'est le plus rapide à réticuler. De plus, sa synthèse est « propre » car elle ne met pas en jeu des espèces chlorées et le greffage est contrôlé. Nous avons ensuite procédé à la synthèse du système HSE-AAr, dont l'industrialisation est plausible car la purification est moins poussée. La réactivité de ce dernier système est la même que celle de HSE-AA donc nous avons réalisé des films réticulés afin de mesurer leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques. Les films obtenus présentaient une rigidité assez forte car leurs densités de réticulation sont élevées mais tout en gardant une certaine souplesse. Cette caractéristique peut être ultérieurement intéressante au niveau de la résistance mécanique des imprimés.

La réactivité des systèmes HR-AC, HSE-AA et HSE-AAr est donc forte. Leurs temps de réticulation sont faibles. Sur presse offset, une feuille imprimée avec une couche d'encre de quelques micromètres passe en 0,1 seconde sous le sécheur UV. Les temps de réaction que nous avons mesuré sont plus élevés mais les épaisseurs minima que nous pouvions réaliser étaient de l'ordre de 100 micromètres. Ainsi, les huiles modifiées sont prometteuses car elles sèchent assez vite pour être utilisée dans des véhicules d'encres photopolymérisables.

Cependant avant toute application de ces huiles modifiées dans des encres UV, la compatibilité avec les autres composants de l'encre est un paramètre majeur à tester. En effet, l'addition de pigments dans le mélange pourrait ralentir la réticulation donc il s'agirait de vérifier que la réactivité est assez forte pour contrecarrer l'absorption des UV par les pigments. De plus, les propriétés de stabilité dans le temps ainsi que d'imprimabilité avec de telles encres UV comportant des huiles modifiées sont à vérifier. Et afin de respecter le caractère « environnemental » de cette étude et de ces encres, une étude d'aptitude au désencrage est indispensable.

