



HAL
open science

Développement et études de l'influence des procédés d'application et de réticulation de vernis acrylates photo-polymérisables (à 100% d'extrait sec)

Sabine Laurent

► **To cite this version:**

Sabine Laurent. Développement et études de l'influence des procédés d'application et de réticulation de vernis acrylates photo-polymérisables (à 100% d'extrait sec). Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0006 . tel-01127623

HAL Id: tel-01127623

<https://theses.hal.science/tel-01127623>

Submitted on 7 Mar 2015

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

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



Thèse

Développement et études de l'influence des procédés d'application et de réticulation de vernis acrylates photo- polymérisables (à 100% d'extrait sec)

Présentée devant

L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir

Le grade de docteur

Par

Sabine LAURENT
(Ingénieur ITECH)

Soutenue devant la Commission d'examen

Membres du jury

Valérie NASSIET	Rapporteur (Professeur – ENI Tarbes)
Yves HOLL	Rapporteur (Professeur – Université de Strasbourg)
Emmanuel ARAGON	Examinateur (Maître de Conférences – Université du Sud Toulon Var)
Etienne FLEURY	Examinateur (Professeur INSA de Lyon)
Jean-Yves CHARMEAU	Directeur de thèse (Professeur - INSA de Lyon)
Anne BLOND	Invitée (Ingénieur - INSA de Lyon)
Sophie VIDAL	Invitée (Ingénieur - Plastic Omnium)

École doctorale des matériaux de Lyon

Laboratoire de recherche :

Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) – UMR CNRS 5223

Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires

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

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p>CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr</p> <p>Insa : R. GOURDON</p>	<p>M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr</p>
E.E.A.	<p>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr</p> <p>Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr</p>	<p>M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 65 55 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</p>
E2M2	<p>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr</p> <p>Insa : H. CHARLES</p>	<p>Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr</p> <p>Sec : Samia VUILLERMOZ Insa : M. LAGARDE</p>	<p>M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr</p> <p>Sec :Renée EL MELHEM</p>	<p>Mme Sylvie CALABRETTO Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr</p>
Matériaux	<p>MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr</p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</p>
MEGA	<p>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.ec-lyon.fr</p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr</p>
ScSo	<p>ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</p> <p>Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT</p>	<p>M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</p>

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

Remerciements

A mon directeur de thèse, Jean-Yves Charneau, et à ma co-encadrante de thèse, Anne Blond, pour m'avoir permis de réaliser ce travail de façon autonome ; et aux membres du jury pour avoir accepté de juger ces trois années de travail : Emmanuel Aragon, Etienne Fleury, Yves Holl, Valérie Nassiet, Sophie Vidal.

A l'ensemble des partenaires du projet 3V pour m'avoir apporté leurs expériences, leur aide et leurs sympathies pendant nos échanges : Justine Auclair, Carole Charbuillet, Alexis Chenet, Frederic Cote, Christophe Frachon, Denis Hochede, Quoc Lequang, Catherine Leroy, Philippe Martinet, Françoise Mechin, Herve Meillat, Michel Melas, Thierry Passuelo, Emeline Prandato, Sebastien Raison, Alexandre Schleret, Marc Thabourey, Vincent Verney,

A ceux qui m'ont entouré, accueilli et qui m'ont permis de travailler avec le sourire sur le site de Bellignat :

Racha, Murat, Claire, Marie-Pierre, Yves, Hayet, Amir (et Maha), Brigitte, Isabelle, Christian, Christophe, Hervé, Huagi (je suis sûre que j'en oublie pardon)

A l'équipe de choc du PEP (& Co.) avec les apéros, parties de pétanques, séances ciné, sorties raquettes, raclette... bref plein de bonnes choses pour faciliter l'adaptation à Oyonnax :

Ronan, Bambou, David, Jeff, Tatawi, Alban, Lionel, Maud

Et à mon équipe de choc qui a été très présente pendant ma thèse et qui continue de l'être :

Linh, pour sa très grande gentillesse, pour être finalement restée avec moi toute la durée de ma thèse, pour m'avoir aidée à chaque fois que j'avais une question, pour m'avoir fait de délicieuses pâtisseries rien que pour moi,

Solenne, pour sa gentillesse aussi, pour être revenue dans notre bureau, pour ses rires qui du coup égayaient la journée,

Jean, pour avoir écouté et répondu à toutes mes questions, si nulles pouvaient-elles être, et même si je ne comprenais pas forcément tout à la réponse, pour son « caaaafféééé » de tous les jours sans lequel on était perdu,

Et puis « The Fly Crushers » avec (à prononcer avec l'accent) Hairveyyy, Rwonannn, and MaonLionelll), pour les rigolades et les chansons (et le tout enregistré sur mon disque dur maintenant),

Et pour finir...

A ma famille, pour m'avoir toujours soutenu et réconforté dans mes petits moments de déprime et de solitude (je pense notamment à 2 week-ends en particulier...), et tout simplement pour avoir été là et avoir répondu à mes coups de téléphones,

Et à Yves, pour avoir fait passer le temps plus vite rien qu'en étant à mes côtés (et ça continue toujours), pour m'avoir réconforté et changer les idées quand ça n'allait pas trop, et pour être si attentionné

Mais aussi Magnéto, Hawkgirl et tous les super-héros et super-vilains pour m'avoir fait décompresser avant la soutenance.

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	5
SOMMAIRE.....	7
LISTE DES ILLUSTRATIONS	11
LISTE DES TABLEAUX.....	16
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	17
PARTIE A : RAYONNEMENT UV, PHOTOPOLYMÉRISATION ET ADHÉSION.....	19
Chapitre 1. Rayonnement UV	21
I. Généralités	21
II. Sources de rayonnement UV pour le séchage	22
II.1. Lampes à vapeur de mercure	22
II.1.1. Eléments composants la lampe UV	23
II.1.2. Lampes à décharges	24
II.1.3. Lampes à micro-ondes ou lampes sans électrodes	25
II.1.4. Applications	25
II.2. LED.....	26
Chapitre 2. Interactions entre la source UV et la peinture.....	29
I. Polymérisation UV	29
I.1. Principe	29
I.2. Polymérisation radicalaire	30
I.3. Polymérisation cationique	31
II. Formulation des produits UV.....	31
II.1. Rappel de la formulation d'une peinture classique.....	31
II.2. Produits UV.....	32
II.2.1. Chimie radicalaire	32
II.2.1.1. Oligomères	32
II.2.1.2. Monomères	33
II.2.1.3. Photo-amorceurs [17]	33
II.2.2. Chimie cationique	35
II.2.2.1. Oligomères	35
II.2.2.2. Monomères	35
II.2.2.3. Photo-amorceurs [17]	35
III. Impact de la longueur d'onde sur la réticulation	36
Chapitre 3. Adhésion/adhérence appliquée à des systèmes de peintures	39
I. Théorie de l'adhésion	39
I.1. Ancrage mécanique	39
I.2. Interactions moléculaires	39
I.3. Adhésion chimique	39
I.4. Adhésion thermodynamique	40
I.5. Théorie de la diffusion	41
II. Notions d'interphase	41
III. Caractérisation de l'adhérence pour les systèmes de peinture	42

PARTIE B : DÉFINITION DU SYSTÈME ÉTUDIÉ ET DES OUTILS UTILISÉS..... 45

Chapitre 4. Système étudié et moyens de mise en œuvre	47
I. Matériaux utilisés	47
I.1. Substrat polycarbonate	47
I.1.1. Composition chimique	47
I.1.2. Masse molaire.....	48
I.1.3. Comportement rhéologique	49
I.1.4. Mouillabilité.....	50
I.1.5. Conclusion.....	50
I.2. Vernis utilisé	50
I.2.1. Formulation	50
I.2.2. Tension superficielle	51
I.2.3. Bandes caractéristiques des acrylates	52
I.2.4. Absorption du rayonnement UV par le vernis	53
II. Outils d'application et de réticulation	54
II.1. Handcoater	54
II.2. Banc d'essai UV	54
III. Conclusion	56
Chapitre 5. Outils de caractérisation des rayonnements	57
I. Rayonnement UV	57
I.1. Radiomètre	57
I.1.1. Description.....	57
I.1.2. Limites.....	59
I.1.2.1. Influence de la vitesse d'échantillonnage	59
I.1.2.2. Influence de la température	60
I.1.2.3. Incertitude de mesure	61
I.2. Spectroradiomètre	61
I.2.1. Description.....	61
I.2.2. Limites.....	62
II. Rayonnement thermique	64
III. Conclusion	65
Chapitre 6. Caractérisation du vernis et du support	67
I. Vernis réticulé.....	67
I.1. Taux de conversion	67
I.2. Comportement mécanique	68
II. Support et adhérence du vernis sur le support	69
II.1. Mouillage du polycarbonate par le vernis UV	69
II.2. Microscratch test.....	69
II.3. Contraintes dans le polycarbonate	71
III. Conclusion	72

PARTIE C : RÉSULTATS & DISCUSSION 73

Chapitre 7. Influence des réglages du banc d'essai sur le rayonnement UV.....	75
I. Type d'ampoule	75
II. Durée d'utilisation et temps de chauffe.....	76
III. Vitesse de défilement	77
IV. Distance lampe-tapis	78
V. Focalisation du rayonnement	80
VI. Homogénéité du faisceau	82
VII. Conclusion	87

Chapitre 8. Impact des conditions de réticulation et d'application sur les propriétés du vernis	89
I. Influence du rayonnement UV	89
I.1. Type d'ampoule	89
I.2. Valeurs d'énergie et d'intensité UV	90
I.3. Paramètres de réglage du rayonnement UV	95
I.3.1. Influence de la focalisation ou de la défocalisation des rayons, à vitesse constante	95
I.3.2. Influence de la distance entre la lampe et l'échantillon, à vitesse constante	97
I.3.3. Influence de la vitesse de défilement, à une distance constante	101
I.3.4. Nombre de passages de l'échantillon sous la lampe	103
II. Rôle de l'épaisseur appliquée	104
II.1. Réticulation à vitesse et distance constantes	104
II.2. Réticulation à taux de conversion égal	107
III. Angle d'inclinaison du support	109
IV. Rôle d'un chauffage par infrarouge avant la réticulation UV	115
IV.1. Infrarouges courts	117
IV.2. IR moyens	118
IV.3. Conclusion	119
V. Préchauffage du système vernis/PC	121
VI. Interphase vernis / polycarbonate	124
VI.1. Analyse du mouillage	124
VI.2. Observation de l'interphase	128
 Chapitre 9. Discussion / Bilan	 133
 PARTIE D: APPLICATION RHÉOLOGIQUE DES PRODUITS 100% D'EXTRAIT SEC POUR L'OUTIL INDUSTRIEL.....	 137
Chapitre 10. Rhéologie dynamique du vernis UV (100% extrait sec)	139
I. Notions de rhéologie	139
II. Viscosité en fonction de la déformation	142
III. Viscosité en fonction du temps	143
IV. Viscosité en fonction de la fréquence d'oscillation	143
V. Viscosité en fonction de la température	144
VI. Viscosités de différents vernis	145
 Chapitre 11. Evolution du vernis UV en pot	 147
I. Avec exposition à la lumière	147
II. Sans exposition à la lumière	148
 Chapitre 12. Application du vernis UV par jupe/bol électrostatique	 151
I. Principe bol électrostatique	151
II. Premiers essais d'application	152
II.1. Impact du masque conducteur	154
II.2. Impact du chauffage du support	154
II.3. Impact du chauffage du vernis	155
II.4. Impact de la viscosité du vernis	155
III. Conclusion	156
 CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES.....	 157
 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 161

ANNEXES	167
Annexe A : Calcul du temps d'exposition sous la lampe UV	167
Annexe B : Equation de l'évolution du rayonnement en fonction de la distance à la lampe (position focalisée)	168
Annexe C : Equation de l'évolution du rayonnement UV en fonction de la distance à la lampe (position défocalisée)	169
Annexe D : Mesure d'adhérence par le test de quadrillage (Norme ISO 2409)	170
Annexe E : Paramètres de la goutte du vernis M5050 et des monomères déposées sur polycarbonate	171
 RÉSUMÉ	 173
 ABSTRACT	 174

Liste des illustrations

FIGURE 1 : SPECTRE DE LA LUMIÈRE	21
FIGURE 2 : SPECTRES D'ÉMISSION DE LAMPE À VAPEUR DE MERCURE NON DOPÉE (H), DOPÉE FER (D) ET DOPÉE GALLIUM (V) SOURCE FUSION SYSTEMS.....	23
FIGURE 3 : SCHÉMA DES RÉFLECTEURS PARABOLIQUE ET ELLIPTIQUE	23
FIGURE 4 : RÉPARTITION DES RAYONS AVEC UN RÉFLECTEUR SEMI-ELLIPTIQUE POUR UNE AMPOULE FOCALISÉE (A) ET DÉFOCALISÉE (B) (SOURCE FUSION SYSTEMS)	24
FIGURE 5 : SCHÉMA D'UNE AMPOULE D'UNE LAMPE À DÉCHARGE.....	24
FIGURE 6 : SCHÉMA D'UNE AMPOULE DE LAMPE À MICRO-ONDES MILTEC UV	25
FIGURE 7 : COMPOSITION D'UNE LED UV	26
FIGURE 8 : COMPOSITION DE LA PUCE ÉMETTRICE.....	26
FIGURE 9 : SPECTRE D'UNE LAMPE À VAPEUR DE MERCURE ET D'UNE LED UV	27
FIGURE 10 : PRINCIPE DE LA PHOTO-POLYMERISATION [15]	29
FIGURE 11 : SCHÉMA [16]	29
FIGURE 12 : MÉCANISME POLYMERISATION RADICALAIRE AVEC DES ACRYLATES [17].....	30
FIGURE 13 : SCHÉMA DE RÉACTION DU PHOTO-AMORCEUR RADICALAIRE AVEC LA LUMIÈRE	30
FIGURE 14 : SCHÉMA DE L'INHIBITION PAR L'OXYGÈNE [16]	30
FIGURE 15 : SCHÉMA DE RÉACTION DU PHOTO-AMORCEUR CATIONIQUE AVEC LA LUMIÈRE.....	31
FIGURE 16 : MÉCANISME DE LA POLYMERISATION CATIONIQUE [17].....	31
FIGURE 17 : PHOTO-AMORCEURS RADICALAIRES	34
FIGURE 18 : FORMATION DE RADICAUX AVEC UN PHOTO-AMORCEUR TYPE I	34
FIGURE 19 : FORMATION DE RADICAUX AVEC UN PHOTO-AMORCEUR TYPE II (R= AMINE)	34
FIGURE 20 : PHOTO-AMORCEURS CATIONIQUES	35
FIGURE 21 : EXEMPLE DE FORMATION DE RADICAUX PAR VOIE CATIONIQUE.....	36
FIGURE 22 : SPECTRE D'UNE LAMPE À VAPEUR DE MERCURE.....	36
FIGURE 23 : PÉNÉTRATION DES UV DANS L'ÉPAISSEUR DU REVÊTEMENT.....	36
FIGURE 24 : SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES PHOTO-AMORCEURS SOURCE CIBA	37
FIGURE 25 : SCHÉMA D'UNE GOUTTE DE LIQUIDE DÉPOSÉE SUR UN SUPPORT PLAN [27]	40
FIGURE 26 : DIFFÉRENCE DE CONCENTRATION DANS LA ZONE D'INTERDIFFUSION [28].....	41
FIGURE 27 : DIFFÉRENTS TYPE DE RUPTURE	42
FIGURE 28 : SCHÉMA D'UNE POINTE SPHÉROCONIQUE POUR LE TEST DE MICRO-RAYURE.....	43
FIGURE 29 : SCHÉMA DES DIFFÉRENTS SILLONS OBSERVÉS SELON LE TYPE DE DÉFORMATION.....	43
FIGURE 30 : SCHÉMATISATION DES MODES DE RUPTURE DE REVÊTEMENT PAR LE TEST DE MICRO-RAYURE (VUE DE PROFIL ET DE DESSUS) [47]	44
FIGURE 31 : SPECTRES IR DES GRADES DE POLYCARBONATE AL2447 ET LQ2647	48
FIGURE 32 : ANALYSE EN CÉS PAR TRIPLE DÉTECTION DES DEUX GRADES DE POLYCARBONATE AL2447 ET LQ2647	48
FIGURE 33 : COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE MESURÉ PAR RHÉOMÈTRE CAPILLAIRE DES DEUX GRADES DE POLYCARBONATE AL2447 ET LQ2647 (À 300°C)	49
FIGURE 34 : SCHÉMA D'UNE GOUTTE PENDANTE [50].....	51
FIGURE 35 : SPECTRE INFRAROUGE (IRTF-ATR) EN ABSORBANCE DU VERNIS M5050 LIQUIDE	53
FIGURE 36 : SPECTRE D'ABSORBANCE UV-VISIBLE DU VERNIS M5050.....	53
FIGURE 37 : ESPACEMENTS ÉTROITS (CLOSE WOUND) POUR DES ÉPAISSEURS ENTRE 4 ET 120µM (A) ; ESPACEMENTS OUVERTS (OPEN WOUND) POUR DES ÉPAISSEURS JUSQU'À 500µM (B) SOURCE RK PRINCOAT INSTRUMENTS.....	54
FIGURE 38 : PHOTO DU BANC D'ESSAI AVEC TOUS LES MODULES (UV, IR).....	54
FIGURE 39 : SPECTRE D'ÉMISSION DE LA LAMPE À MICRO-ONDES VAPEUR DE MERCURE (H) DE FUSION SOURCE FUSION UV SYSTEMS	55
FIGURE 40 : EQUATION RELIANT LA GRADUATION DU VARIATEUR ET LA VITESSE DE DÉFILEMENT (EN M/MIN)	56
FIGURE 41 : SCHÉMA DU RADIOMÈTRE POWERPUCK II (EIT INSTRUMENTS), CÔTES EN CENTIMÈTRES.....	57
FIGURE 42 : PHOTO DE FACE DU POWER PUCK II	58
FIGURE 43 : SPECTRE DE TRANSMISSION DES BANDES UV MESURÉES PAR LE POWER PUCK II, SOURCE EIT INSTRUMENTS	58
FIGURE 44 : EXEMPLE DE MESURE EN MODE GRAPHIQUE	58
FIGURE 45 : EVOLUTION DE LA DOSE UV ET DU PIC D'IRRADIANCE POUR DEUX VITESSES D'ÉCHANTILLONNAGE (RÉGLÉ SUR L'APPAREIL) : 25 MESURES/S (◆,◆) ET 2048 MESURES/S (*,*)	59

FIGURE 46 : EVOLUTION DE LA DOSE UV ET DU PIC D'IRRADIANCE (AMPOULE H) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE AFFICHÉE PAR LE RADIOMÈTRE	60
FIGURE 47 : REPRODUCTIBILITÉ D'UNE MESURE DU RAYONNEMENT UV (AMPOULE H) AVEC LE RADIOMÈTRE POWERPUCK II.....	61
FIGURE 48 : SPECTRE DE LA LAMPE À MICRO-ONDES (AMPOULE H) DISPONIBLE SUR LE BANC D'ESSAI	62
FIGURE 49 : LES DEUX COMPOSANTS DU SOLASCOPE : LE BOITIER DÉTECTEUR (A) ET ANALYSEUR (B)	62
FIGURE 50 : EVOLUTION DU SPECTRE D'ÉMISSION (AMPOULE H) MESURÉ PAR LE SPECTRORADIOMÈTRE EN FONCTION DU TEMPS	63
FIGURE 51 : EVOLUTION DU SPECTRE D'ÉMISSION (AMPOULE H) MESURÉ PAR LE SPECTRORADIOMÈTRE AVEC UNE PROTECTION THERMIQUE EN FONCTION DU TEMPS	63
FIGURE 52 : TEMPÉRATURE DONNÉE PAR LE SPECTRORADIOMÈTRE (PROTÉGÉ THERMIQUEMENT) EN FONCTION DU TEMPS.....	64
FIGURE 53 : SCHÉMA DE LA PRISE DE VUE PAR LA CAMÉRA THERMIQUE	64
FIGURE 54 : CAPTURE D'IMAGE THERMIQUE D'UNE PLAQUE EN POLYCARBONATE SOUS LA LAMPE UV (A) ET DU CONVOYEUR SANS PLAQUE (B)	65
FIGURE 55 : PHOTOS DU DMA TRITON	68
FIGURE 56 : SCHÉMA D'UNE MESURE PAR SCRATCH TEST	69
FIGURE 57 : EXEMPLE DE RÉSULTATS OBTENUS PAR MICROSCRATCH AVEC PRE-SCAN ET POST-SCAN	71
FIGURE 58 : ECHELLE DE NEWTON	71
FIGURE 59 : MONTAGE DE PHOTOÉLASTICIMÉTRIE EN TRANSMISSION	72
FIGURE 60 : SPECTRES D'ÉMISSION DES AMPOULES H, D ET V	75
FIGURE 61 : SPECTRES D'ÉMISSION DES AMPOULES H ET H+	76
FIGURE 62 : EVOLUTION DU SPECTRE DE LA LAMPE UV AU COURS D'UNE JOURNÉE	76
FIGURE 63 : EVOLUTION DU RAYONNEMENT UV SELON LE TEMPS DE FONCTIONNEMENT DE LA LAMPE AVANT LA MESURE (BARRES D'INCERTITUDES DE 10%)	77
FIGURE 64 : VARIATION HYPERBOLIQUE DE LA DOSE UV EN FONCTION DE LA VITESSE DE DÉFILEMENT.....	78
FIGURE 65 : SCHÉMA DE L'ÉVOLUTION DU RAYONNEMENT D'UNE SOURCE PONCTUELLE EN FONCTION DE LA DISTANCE SOURCE [59]	78
FIGURE 66 : SCHÉMA DE LA VARIATION DU RAYONNEMENT UV EN FONCTION DE LA DISTANCE	79
FIGURE 67 : EVOLUTION DE LA DOSE UV EN FONCTION DE LA DISTANCE À LA LAMPE (FOCALISÉE)	79
FIGURE 68 : EVOLUTION DU PIC D'IRRADIANCE EN FONCTION DE LA DISTANCE À LA LAMPE (FOCALISÉE)	80
FIGURE 69 : VARIATION HYPERBOLIQUE DE LA DOSE UV EN FONCTION DE LA VITESSE DE DÉFILEMENT ET LINÉAIRE POUR LE PIC D'IRRADIANCE, POUR UNE AMPOULE FOCALISÉE ET DÉFOCALISÉE	80
FIGURE 70 : EVOLUTION DE LA DOSE UV EN FONCTION DE LA DISTANCE À LA LAMPE (DÉFOCALISÉE).....	81
FIGURE 71 : EVOLUTION DU PIC D'IRRADIANCE EN FONCTION DE LA DISTANCE À LA LAMPE (DÉFOCALISÉE).....	81
FIGURE 72 : EVOLUTION DU RAYONNEMENT UV SUR LA LONGUEUR DE L'AMPOULE ET AU-DELÀ DE LA LAMPE.....	82
FIGURE 73 : RÉPARTITION DU RAYONNEMENT SUR LA LARGEUR DE L'AMPOULE FOCALISÉE ET AU-DELÀ, À DEUX DISTANCES (MESURES UV PENDANT 40s)	83
FIGURE 74 : RÉPARTITION DU RAYONNEMENT SUR LA LARGEUR DE L'AMPOULE DÉFOCALISÉE ET AU-DELÀ, À DEUX DISTANCES (MESURES UV PENDANT 20s)	83
FIGURE 75 : EMPREINTE DU RAYONNEMENT POUR UNE IRRADIATION DE 20s RAPPORTÉ À LA TAILLE DE LA LAMPE ET DE L'AMPOULE (CARRÉ ET TRAIT BLANC)	85
FIGURE 76 : EMPREINTE DU RAYONNEMENT POUR UNE IRRADIATION DE 40s RAPPORTÉ À LA TAILLE DE LA LAMPE ET DE L'AMPOULE (CARRÉ ET TRAIT BLANC)	86
FIGURE 77 : EMPREINTE DU RAYONNEMENT POUR UNE IRRADIATION DE 40s AVEC UN AUTRE ANGLE DE VUE.....	86
FIGURE 78 : TAUX DE CONVERSION DU VERNIS EN SURFACE ET À L'INTERFACE EN FONCTION DU TYPE D'AMPOULE UTILISÉE	90
FIGURE 79 : TAUX DE CONVERSION DU VERNIS EN SURFACE ET À L'INTERFACE EN FONCTION DE DOSE UV ET DU PIC D'IRRADIANCE REÇUS	91
FIGURE 80 : PRÉSENCE D'ÉCAILLAGE LATÉRAL (FLÈCHES ROUGES) SUR LES SILLONS LAISSÉS PAR L'ESSAI DE MICRO-RAYURE DANS LES ESSAIS A ET C, EN COMPARAISON AVEC LES ESSAIS B ET D (ZOOM SUR LES OBSERVATIONS FAITES PAR LE MICROSCOPE DU MICROSCRATCH TEST).....	92
FIGURE 81 : OBSERVATION AU MEB DES SILLONS DE L'ESSAI DE MICRO-RAYURE (ÉCHANTILLONS INCLINÉS DE 60°) : A) PRÉSENCE D'ÉCAILLAGE LATÉRAL, D) ABSENCE D'ÉCAILLAGE LATÉRAL.....	92
FIGURE 82 : OBSERVATIONS AU MEB DE COUPES TRANSVERSALES MICROTOMIQUES DES ESSAIS A À D	93
FIGURE 83 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES DU VERNIS M5050 RÉTICULÉ À DIFFÉRENTES VALEURS DE DOSES UV ET DE PIC D'IRRADIANCE	93
FIGURE 84 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE ET DE LA DOSE UV ET DU PIC D'IRRADIANCE REÇUS.....	94
FIGURE 85 : EVOLUTION DE TAN DELTA EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA DOSE UV ET DU PIC D'IRRADIANCE.....	94

FIGURE 86 : TAUX DE CONVERSION DU VERNIS EN SURFACE ET À L'INTERFACE AVEC UNE AMPOULE FOCALISÉE ET DÉFOCALISÉE (À UNE DISTANCE DE 15,9CM ET À VITESSE CONSTANTE)	95
FIGURE 87 : TAUX DE CONVERSION DU VERNIS EN SURFACE ET À L'INTERFACE AVEC UNE AMPOULE FOCALISÉE ET DÉFOCALISÉE (À UNE DISTANCE DE 5,4CM ET À UNE VITESSE CONSTANTE)	96
FIGURE 88 : ASPECT DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGE CRITIQUE POUR LE VERNIS RÉTICULÉ SOUS AMPOULE FOCALISÉE ET DÉFOCALISÉE (À UNE DISTANCE DE 15,9 CM)	96
FIGURE 89 : ASPECT DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGE CRITIQUE DU VERNIS RÉTICULÉ SOUS AMPOULE FOCALISÉE ET DÉFOCALISÉE (À UNE DISTANCE DE 5,4 CM)	97
FIGURE 90 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE ET DE LA FOCALISATION OU NON DE L'AMPOULE (MESURES À DEUX DISTANCES : 15,9 CM ET 5,4 CM).....	97
FIGURE 91 : TAUX DE CONVERSION DU VERNIS EN SURFACE ET À L'INTERFACE EN FONCTION DE LA DISTANCE À LA LAMPE (AVEC UNE AMPOULE FOCALISÉE ET DÉFOCALISÉE, À VITESSE CONSTANTE)	98
FIGURE 92 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS, RÉTICULÉ SOUS AMPOULE FOCALISÉE, EN FONCTION DE LA DISTANCE À LA LAMPE	98
FIGURE 93 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS, RÉTICULÉ SOUS AMPOULE DÉFOCALISÉE, EN FONCTION DE LA DISTANCE À LA LAMPE	99
FIGURE 94 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE ET DE LA DISTANCE À LA LAMPE, POUR UNE AMPOULE FOCALISÉE	99
FIGURE 95 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE ET DE LA DISTANCE À LA LAMPE, POUR UNE AMPOULE DÉFOCALISÉE	100
FIGURE 96 : MESURES THERMIQUES DE L'ÉCHANTILLON (PC REVÊTU DE VERNIS 12µM) SELON SA POSITION SOUS LA LAMPE UV (FOCALISÉE) À DIFFÉRENTES DISTANCES À UNE VITESSE DE 2,76M/MIN.....	100
FIGURE 97 : TAUX DE CONVERSION DU VERNIS EN SURFACE ET À L'INTERFACE AVEC UNE AMPOULE FOCALISÉE EN FONCTION DE LA VITESSE DE DÉFILEMENT (À UNE DISTANCE CONSTANTE).....	101
FIGURE 98 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS, RÉTICULÉ SOUS AMPOULE FOCALISÉE, EN FONCTION DE LA VITESSE DE DÉFILEMENT	102
FIGURE 99 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE ET DE LA VITESSE DE DÉFILEMENT, POUR UNE AMPOULE DÉFOCALISÉE	102
FIGURE 100 : MESURES THERMIQUES DE L'ÉCHANTILLON (PC REVÊTU DE VERNIS 12µM) PASSANT SOUS LA SOURCE UV (FOCALISÉE) À DEUX VITESSES DIFFÉRENTES, À UNE DISTANCE DE 15,9CM.....	103
FIGURE 101 : TAUX DE CONVERSION EN SURFACE ET À L'INTERFACE DU VERNIS M5050 RÉTICULÉ AVEC UNE DOSE TOTALE IDENTIQUE REÇUE EN 1 PASSAGE OU EN 2 PASSAGES.....	104
FIGURE 102 : TAUX DE CONVERSION DU VERNIS EN SURFACE ET À L'INTERFACE EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DE VERNIS (SOUS DEUX CONDITIONS DIFFÉRENTES)	105
FIGURE 103 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS RÉTICULÉ EN FONCTION DE SON ÉPAISSEUR	106
FIGURE 104 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE ET DE L'ÉPAISSEUR DU VERNIS .	106
FIGURE 105 : MESURES THERMIQUES DE L'ÉCHANTILLON REVÊTU AVEC DEUX ÉPAISSEURS DE VERNIS, PASSANT SOUS LA SOURCE UV (FOCALISÉE) À 2,76M/MIN ET, À UNE DISTANCE DE 15,9CM.....	107
FIGURE 106 : OBSERVATIONS PAR PHOTOÉLASTICIMÉTRIE DES CONTRAINTES DU SYSTÈME VERNIS/POLYCARBONATE EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DU VERNIS.....	107
FIGURE 107 : TAUX DE CONVERSION EN SURFACE EN FONCTION DE LA DOSE UV ET DE L'ÉPAISSEUR	108
FIGURE 108 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS RÉTICULÉ EN FONCTION DE SON ÉPAISSEUR	108
FIGURE 109 : EVOLUTION DE LA CHARGE CRITIQUE EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DU VERNIS.....	109
FIGURE 110 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE ET DE L'ÉPAISSEUR DU VERNIS .	109
FIGURE 111 : SCHÉMA REPRÉSENTANT LES 3 ZONES DE MESURE DU TAUX DE CONVERSION SUR L'APPLICATION	110
FIGURE 112 : TAUX DE CONVERSION EN SURFACE ET À L'INTERFACE DE FILM DE M5050 RÉTICULÉS SUR SUPPORT NON INCLINÉ ET INCLINÉS (30°, 45° ET 75°).....	111
FIGURE 113 : EVOLUTION DE LA DOSE UV ET DU TAUX DE CONVERSION (EN SURFACE × ET À L'INTERFACE ▲) AU CENTRE DE L'APPLICATION, EN FONCTION DE L'ANGLE D'INCLINAISON DU SUPPORT	112
FIGURE 114 : SCHÉMA DE CORRESPONDANCE ENTRE LES MESURES SUR SUPPORT INCLINÉ ET SUPPORT HORIZONTAL	112
FIGURE 115 : COMPARAISON DES TAUX DE CONVERSION DE FILMS RÉTICULÉS SUR SUPPORTS INCLINÉS ET HORIZONTALS	113
FIGURE 116 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS, RÉTICULÉ SOUS AMPOULE FOCALISÉE, SUR SUPPORT NON INCLINÉ (0°)	113

FIGURE 117 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS, RÉTICULÉ SOUS AMPOULE FOCALISÉE, EN FONCTION DE LA POSITION SUR LA PLAQUE INCLINÉE À 30°	113
FIGURE 118 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS, RÉTICULÉ SOUS AMPOULE FOCALISÉE, EN FONCTION DE LA POSITION SUR LA PLAQUE INCLINÉE À 45°	114
FIGURE 119 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS, RÉTICULÉ SOUS AMPOULE FOCALISÉE, EN FONCTION DE LA POSITION SUR LA PLAQUE INCLINÉE À 75°	114
FIGURE 120 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE ET DE L'ANGLE D'INCLINAISON DU SUPPORT.....	115
FIGURE 121 : OBSERVATIONS D'UN VOILE BLANC ET D'APPARITIONS DE BULLES POUR UNE EXPOSITION TROP LONGUE SOUS DES IR TROP PUISSANTS (ESSAIS 4, ET 8) EN COMPARAISON AVEC UNE EXPOSITION PLUS COURTE ET UNE PUISSANCE IR RÉDUITE (ESSAI 1)	116
FIGURE 122 : ESSAI SOUS LES IR COURTS (10 U.A.) PENDANT 1MIN (CAS EXTRÊME)	116
FIGURE 123 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS RÉTICULÉ EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA PUISSANCE RELATIVE D'IRRADIATIONS SOUS INFRAROUGES COURTS.....	117
FIGURE 124 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE SELON LE TEMPS RESTÉ SOUS LES INFRAROUGES COURTS ET LEUR PUISSANCE RELATIVE	117
FIGURE 125 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS RÉTICULÉ EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA PUISSANCE RELATIVE D'IRRADIATIONS SOUS INFRAROUGES MOYENS.....	118
FIGURE 126 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE SELON LE TEMPS RESTÉ SOUS LES INFRAROUGES MOYENS ET LEUR PUISSANCE RELATIVE.....	118
FIGURE 127 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS RÉTICULÉ POUR LES DEUX MEILLEURS ESSAI (1 ET 5).....	119
FIGURE 128 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE ET DU TYPE D'INFRAROUGE (COURT OU MOYEN).....	119
FIGURE 129 : IMAGES AFM (MODE TAPPING) DE COUPES PAR CRYO-ULTRAMICROTOMIE EN PHASE (A ET C) ET TOPOLOGIE (B ET D) DES ESSAIS 1 ET 5	120
FIGURE 130 : ASPECTS DU SILLON DU SCRATCH TEST ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS RÉTICULÉ EN FONCTION DE LA ZONE DE MESURE DE L'ESSAI 3 (IR COURTS « 2 » - 5MIN)	120
FIGURE 131 : EVOLUTION DU RETOUR ÉLASTIQUE EN FONCTION DE LA FORCE NORMALE APPLIQUÉE ET DE LA ZONE DE MESURE (SUR SURFACE BULLÉE AVEC UN « VOILE BLANC » OU SUR SURFACE TRANSPARENTE SANS BULLES)	121
FIGURE 132 : OBSERVATION DES CONTRAINTES DU POLYCARBONATE NON ÉTUVÉ ET ÉTUVÉ À 70° PENDANT 1H	121
FIGURE 133 : OBSERVATION DES CONTRAINTES DU SYSTÈME PC/VERNIS DANS DIFFÉRENTES CONDITIONS DE PRÉCHAUFFAGE.	122
FIGURE 134 : ASPECTS DU SILLON ET CHARGES CRITIQUES POUR LE VERNIS EN FONCTION DU PRÉCHAUFFAGE DU VERNIS ET/OU DU PC	123
FIGURE 135 : RETOUR ÉLASTIQUE DU VERNIS M5050 (12µM) EN FONCTION DU PRÉCHAUFFAGE DU VERNIS ET/OU DU PC	123
FIGURE 136 : EVOLUTION DE L'ANGLE DE CONTACT DU M5050 SUR PC EN FONCTION DU TEMPS (s)	124
FIGURE 137 : TRAVAIL D'ADHÉSION ET COEFFICIENT D'ÉTALEMENT DU VERNIS M5050 SUR POLYCARBONATE EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT	124
FIGURE 138 : EVOLUTION DE L'ANGLE DE CONTACT ET DU TRAVAIL D'ADHÉSION DU MONOMÈRE 1 SUR PC EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT (s).....	125
FIGURE 139 : EVOLUTION DE L'ANGLE DE CONTACT ET DU TRAVAIL D'ADHÉSION DU MONOMÈRE 2 SUR PC EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT (s).....	125
FIGURE 140 : IMAGES DE LA MARQUE LAISSÉE PAR UNE GOUTTE DE MONOMÈRE (1 ET 2) ET DE L'ASPECT D'UNE GOUTTE DE MONOMÈRE 2 SUR LE POLYCARBONATE PENDANT DIFFÉRENTS TEMPS DE CONTACT	126
FIGURE 141 : IMAGES MEB DE L'EMPREINTE LAISSÉE PAR LE MONOMÈRE 1 SUR LE POLYCARBONATE APRÈS 10 MINUTES DE CONTACT : VUE EN SURFACE (A) ET À 45° (B)	126
FIGURE 142 : COMPARAISON ENTRE LE SPECTRE IR DU POLYCARBONATE ET DE CEUX MESURÉS SUR LES MARQUES LAISSÉES PAR LES MONOMÈRES 1 ET 2 SUR LE PC	127
FIGURE 143 : SPECTRES IR (CENTRÉS SUR LA BANDE À 1720CM ⁻¹) DU POLYCARBONATE, DES EMPREINTES LAISSÉES PAR LES MONOMÈRES ET DES MONOMÈRES 1 ET 2 SEULS.....	127
FIGURE 144 : EVOLUTION À DIFFÉRENTS TEMPS DE CONTACT DES GOUTTES DE MONOMÈRES DÉPOSÉES SUR LE POLYCARBONATE ...	128
FIGURE 145 : IMAGES MEB DE COUPES PAR CRYOFRACTURE (A) ET MICROTOMIE À TEMPÉRATURE AMBIANTE (B) DE POLYCARBONATE REVÊTU DE VERNIS UV (M5050)	128
FIGURE 146 : IMAGES AFM (MODE QNM) DE COUPES PAR MICROTOMIE EN DÉFORMATION (A), MODULE (B) ET HAUTEUR (C) DE POLYCARBONATE REVÊTU	130

FIGURE 147 : IMAGES AFM (MODE QNM) DE COUPES PAR CRYO-ULTRAMICROTOMIE EN DÉFORMATION (A), MODULE (B) ADHÉSION (C) ET HAUTEUR (D) D'ÉCHANTILLON DE POLYCARBONATE REVÊTU DE VERNIS M5050	130
FIGURE 148: IMAGES AFM (MODE TAPPING) DE COUPES PAR CRYO-ULTRAMICROTOMIE EN PHASE (A) ET HAUTEUR (B) D'ÉCHANTILLON DE POLYCARBONATE REVÊTU DE VERNIS M5050	131
FIGURE 149 : DÉCALAGE DU DVEL LORS DE BALAYAGE EN DÉFORMATION À DIFFÉRENTES FRÉQUENCES POUR UN MÊME MATÉRIAU (SOURCE TA INSTRUMENTS)	140
FIGURE 150 : GÉOMÉTRIES DE MESURE EN RHÉOLOGIE DYNAMIQUE (SOURCE TA INSTRUMENTS).....	140
FIGURE 151 : CÔNE-PLAN UTILISÉ POUR ÉTUDIER UN LIQUIDE ET SCHÉMA DE LA TRONCATURE	141
FIGURE 152 : VALEURS DE TAN DELTA EN FONCTION DE LA DÉFORMATION IMPOSÉE POUR LE VERNIS M5050 (100rad/s, 25°C). 142	
FIGURE 153 : ÉVOLUTIONS DES MODULES G' ET G'' EN FONCTION DE LA DÉFORMATION IMPOSÉE POUR LE VERNIS M5050 (100rad/s, 25°C).....	142
FIGURE 154 : ÉVOLUTION DE LA VISCOSITÉ DU VERNIS M5050 EN FONCTION DU TEMPS	143
FIGURE 155 : VISCOSITÉ EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE D'OSCILLATION (500%, 25°C)	143
FIGURE 156 : VISCOSITÉ DU VERNIS M5050 EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES : 25, 35, 50 ET 70°C	144
FIGURE 157 : ÉVOLUTION DE LA VISCOSITÉ DU M5050 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	144
FIGURE 158 : ÉVOLUTION DE LA VISCOSITÉ DE VERNIS UV EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	145
FIGURE 159 : PHOTOS DE L'ÉVOLUTION AU COURS DU TEMPS DU VERNIS M5050 EXPOSÉ À LA LUMIÈRE	147
FIGURE 160 : SPECTRE UV-VISIBLE EN TRANSMISSION DU VERNIS M5050 EXPOSÉ À LA LUMIÈRE AU COURS DU TEMPS	147
FIGURE 161 : PHOTOS DU VERNIS M5050 APRÈS 69 JOURS D'EXPOSITION À LA LUMIÈRE AMBIANTE COMPARÉ AU TEMPS T ₀	148
FIGURE 162 : SPECTRE D'ABSORBANCE (IRTF-ATR) DU VERNIS M5050 EXPOSÉ À LA LUMIÈRE AU COURS DU TEMPS	148
FIGURE 163 : PHOTOS DE L'ÉVOLUTION AU COURS DU TEMPS DU VERNIS M5050 À L'OBSCURITÉ	149
FIGURE 164 : SPECTRE UV-VISIBLE EN TRANSMISSION DU VERNIS M5050 RESTÉ À L'OBSCURITÉ AU COURS DU TEMPS.....	149
FIGURE 165 : SPECTRE D'ABSORBANCE (IRTF-ATR) DU VERNIS M5050 À L'OBSCURITÉ AU COURS DU TEMPS.....	149
FIGURE 166 : SCHÉMA DE FONCTIONNEMENT DU PULVÉRISATEUR ÉLECTROSTATIQUE.....	151
FIGURE 167 : PHOTO D'UN SYSTÈME JUPE/BOL PPH308 (SOURCE SAMES)	152
FIGURE 168 : CONFIGURATION DES LAMPES POUR LA RÉTICULATION.....	153
FIGURE 169 : PHOTOS DE PIÈCES AUTOMOBILES (GLACES) VERNIES (M35) AVEC ET SANS MASQUE CONDUCTEUR (PIÈCE À 40°C ET VERNIS À 20°C AVANT L'APPLICATION)	154
FIGURE 170 : PHOTOS DE GLACES REVÊTUES VERNIES (M35) AVEC LE SUPPORT NON CHAUFFÉ (20°C) ET CHAUFFÉ (40°C) (PAS DE MASQUE CONDUCTEUR ET VERNIS À 20°C AVANT L'APPLICATION).....	155
FIGURE 171 : PHOTOS DE GLACES REVÊTUES AVEC LE VERNIS (M35) NON CHAUFFÉ (20°C) ET CHAUFFÉ (40°C) (AVEC MASQUE CONDUCTEUR ET PIÈCE CHAUFFÉE À 40°C AVANT L'APPLICATION)	155
FIGURE 172 : PHOTOS DE GLACES REVÊTUES AVEC LE VERNIS M35 (~120MPA.S À 21°C) ET LE M35 (~40MPA.S À 21°C)	156
FIGURE 173 : ANGLES DE CONTACT, TRAVAIL D'ADHÉSION ET COEFFICIENT D'ÉTALEMENT DU VERNIS M5050 SUR LE POLYCARBONATE MAKROLON [®] AL2447 PENDANT DIFFÉRENTS TEMPS DE CONTACT	171
FIGURE 174 : ANGLES DE CONTACT, TRAVAIL D'ADHÉSION ET COEFFICIENT D'ÉTALEMENT DU MONOMÈRE 1 SUR LE POLYCARBONATE MAKROLON [®] AL2447 PENDANT DIFFÉRENTS TEMPS DE CONTACT	171
FIGURE 175 : ANGLES DE CONTACT, TRAVAIL D'ADHÉSION ET COEFFICIENT D'ÉTALEMENT DU MONOMÈRE 2 SUR LE POLYCARBONATE MAKROLON [®] AL2447 PENDANT DIFFÉRENTS TEMPS DE CONTACT	172

Liste des tableaux

TABLEAU 1 : LONGUEURS D'ONDES ET ÉNERGIES DES PHOTONS POUR CHAQUE BANDE UV [8]	21
TABLEAU 2 : TABLEAU COMPARATIF DES 3 TYPES DE SOURCES UV	27
TABLEAU 3 : CARACTÉRISTIQUES DES OLIGOMÈRES ACRYLATES UTILISÉS DANS LES PRODUITS UV	33
TABLEAU 4 : PROPRIÉTÉS DES MONOMÈRES ACRYLATES SELON LEUR FONCTIONNALITÉ	33
TABLEAU 5 : QUALITÉ DU MOUILLAGE EN FONCTION DE L'ANGLE DE CONTACT [27]	41
TABLEAU 6 : VALEURS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES DES INDICES DE FLUIDITÉ DES DEUX GRADES	49
TABLEAU 7 : ENERGIE DE SURFACE ET SES COMPOSANTES DES DEUX GRADES DE POLYCARBONATE.	50
TABLEAU 8 : FORMULATION M5050 CHOISIE POUR LES ÉTUDES SUIVANTES	51
TABLEAU 9 : TEMPS D'EXPOSITION ET VITESSE DE DÉFILEMENT POUR LES DIFFÉRENTES POSITIONS DU VARIATEUR	55
TABLEAU 10 : PARAMÈTRES DÉFINIS POUR LES ESSAIS PAR MICROSCRATCH	70
TABLEAU 11 : TEMPÉRATURE AFFICHÉE PAR LE RADIOMÈTRE EN FONCTION DE CELLE DE L'ÉTUVE	60
TABLEAU 12 : LARGEURS DES PICS À MI-HAUTEUR POUR LES DEUX DISTANCES TESTÉES EN FONCTION DE LA FOCALISATION	83
TABLEAU 13 : DIMENSIONS DES TRACES LAISSÉES SUR UNE PLAQUE EN INOX REVÊTUE D'UNE POUDRE UV	85
TABLEAU 14 : RÉSULTATS DU TEST D'ADHÉRENCE PAR QUADRILLAGE SELON LA NORME ISO 2049	90
TABLEAU 15 : PARAMÈTRES DES ESSAIS A À D ET VALEURS DES DOSE UV ET PIC D'IRRADIANCE CORRESPONDANTS	90
TABLEAU 16 : TEMPÉRATURE DU MAXIMUM DU PIC DE TAN DELTA POUR CHAQUE ESSAI	95
TABLEAU 17 : DOSE UV, PIC D'IRRADIANCE ET TEMPS D'IRRADIATION EN FONCTION DE LA FOCALISATION À DEUX DISTANCES DIFFÉRENTES (À VITESSE CONSTANTE)	96
TABLEAU 18 : DOSES UV, PIC D'IRRADIANCES ET TEMPS D'IRRADIATION POUR TROIS DISTANCES LAMPE-ÉCHANTILLON DIFFÉRENTES, À UNE VITESSE DE 9,3M/MIN ET SELON LA FOCALISATION OU NON DU RAYONNEMENT	97
TABLEAU 19 : DOSES UV ET PIC D'IRRADIANCES MESURÉS POUR TROIS VITESSES DE DÉFILEMENT DIFFÉRENTES, À UNE DISTANCE DE LA LAMPE DE 15,9CM ET SOUS UN RAYONNEMENT FOCALISÉ	101
TABLEAU 20 : RAPPEL DES CONDITIONS D'ESSAIS POUR A ET D	104
TABLEAU 21 : VALEURS DE DOSE UV ET DE PIC D'IRRADIANCE MESURÉES POUR DIFFÉRENTS ANGLE D'INCLINAISON DU SUPPORT ET EN PLUSIEURS POSITIONS SUR LE SUPPORT	110
TABLEAU 22 : ÉPAISSEUR DU FILM DÉPOSÉE ET ÉPAISSEUR SELON LA POSITION SUR L'APPLICATION ET L'ANGLE D'INCLINAISON	111
TABLEAU 23 : PARAMÈTRES DES ESSAIS SUR L'ÉTUDE D'UN FLASH OFF PAR INFRAROUGE, ET OBSERVATIONS CORRESPONDANTES ...	116
TABLEAU 24 : PARAMÈTRES DES ESSAIS DE PRÉCHAUFFAGE DU SYSTÈME (ESSAIS A1 À A4)	122
TABLEAU 25 : FORMULATIONS TESTÉES EN RHÉOLOGIE DYNAMIQUE	141
TABLEAU 26 : VISCOSITÉ SOUS CISAILLEMENT NUL DE VERNIS UV	145
TABLEAU 27 : RÉGLAGES DU SYSTÈME D'APPLICATION	152
TABLEAU 28 : FORMULATION ET VISCOSITÉ DES DEUX VERNIS TESTÉS EN CONDITIONS SEMI-INDUSTRIELLES	153
TABLEAU 29 : VALEURS DE DOSE UV ET DE PIC D'IRRADIANCE MESURÉES PAR LE POWERPUCK II	154

Introduction générale

La photo-polymérisation se développe dans l'industrie puisqu'elle présente l'avantage de se dérouler en seulement quelques secondes permettant ainsi l'augmentation de la productivité et la réduction des coûts énergétiques. Elle est déjà présente dans le domaine de l'imprimerie et s'est développée dans de nombreuses autres applications (sur bois, verre, métal, plastique...). Les industriels s'intéressent également à cette technologie du fait de son impact écologique. En effet l'utilisation d'oligomères et de monomères dans la formulation permet de réduire l'émission de composés organiques volatiles (COV), qui est de plus en plus un sujet de préoccupation. La réticulation sous ultraviolet s'applique entre autre à des vernis de protection notamment pour les plastiques. Ceux-ci sont prépondérants dans de nombreux domaines industriels comme l'automobile, pour des pièces extérieures comme les glaces de phares, les boucliers, mais aussi l'optique, pour des verres de lunettes. Ils doivent donc être protégés des agressions. Les vernis d'aujourd'hui non photo-réticulables nécessitent l'emploi de solvants (jusqu'à 70% de la formulation) et donc la création de COV. Cela entraîne des risques pour l'environnement (toxicité), la sécurité (explosion, incendie), mais aussi des surcoûts pour leur achat, leur traitement.

Le projet 3V « Vernis Vert à très longue durée de Vie » regroupe plusieurs industriels :

- chimistes : Arkema, CTS
- fournisseurs d'équipements : Sames, Frachon
- applicateurs : Plastic Omnium, Valeo, Christian Dalloz Sunoptics

Et vise à développer et un vernis photo-réticulable sans solvant (100% d'extrait sec). Selon l'applicateur final, le but est différent. Pour Plastic Omnium et CDS, il s'agit de changer complètement de technologie, puisqu'ils n'utilisent aucuns produits photo-réticulable. Valeo utilise déjà ce type de produits, mais avec des solvants. Il s'agit donc pour lui de passer à des produits 100% d'extrait sec. Pour tous, le but est de réduire à la fois les coûts (liés à l'énergie, aux équipements, à l'achat des matières premières) et l'impact écologique.

Une première partie du projet s'est intéressée à l'axe « Chimie » [1] afin de déterminer l'impact des matières premières, de la chimie sur le réseau formé.

Notre travail s'est porté sur la partie « Procédés » en lien direct avec les fournisseurs et les applicateurs. L'objectif est de déterminer les conditions de réticulation (sous ultraviolet - UV) et d'applications du vernis polyuréthane acrylate (PUA), et leurs impacts sur ses propriétés. Des études ont été menées pour relier les conditions de réticulation (énergie et puissance UV) aux caractéristiques du réseau [2], [3]. Cependant les spécifications des industriels concernent également la résistance aux rayures, et l'adhérence du vernis. Une compréhension des phénomènes à ce niveau est donc primordiale. L'impact des conditions de réticulation sur la résistance à la rayure a été montré au niveau de systèmes à double réticulation, UV et thermique [4] mais moins pour des systèmes complètement photo-réticulables et à 100% d'extrait sec. Il s'agit de donner aux industriels les paramètres sur lesquels ils peuvent jouer pour régler les propriétés du vernis pour leur application.

Le présent document regroupant l'essentiel des résultats obtenus se divise en 3 parties.

La première partie portera dans un premier temps sur le rayonnement UV et les différentes sources utilisées pour la réticulation, sur le principe de la photo-polymérisation et la chimie des systèmes associés, et sur l'adhérence des systèmes de peintures, respectivement décrits dans les chapitres 1,2 et 3. Dans les chapitres 4 et 5 nous présenterons les matériaux et moyens utilisés afin de réaliser les applications et de les caractériser.

La deuxième partie s'intéressera dans le chapitre 6 aux limites des moyens de mesure du rayonnement UV et aux paramètres pouvant le régler. Dans le chapitre 7 nous décrirons l'impact des conditions de réticulation et d'applications sur les propriétés du vernis.

Enfin la dernière partie s'attachera à l'étude du comportement rhéologique des produits à 100% d'extrait sec et photo-réticulables. Des études ont déjà été menées sur la rhéologie sous irradiation UV, permettant de caractériser la réticulation [5], [6], [7]. Pour nous, il s'agit d'étudier la rhéologie pour l'application industrielle, c'est-à-dire sous des contraintes de cisaillement. Les résultats des premiers essais semi-industriels d'application du vernis seront décrits dans le dernier chapitre.

Partie A : Rayonnement UV, photopolymérisation et adhésion

La réticulation sous ultraviolet est possible en combinant la formulation adéquate avec la source émettrice de rayonnement UV. En effet, il existe de multiples sources UV pour la photopolymérisation, bien qu'elles soient toutes composées de vapeur de mercure. Elles diffèrent par leur principe de production du rayonnement, et par leur composition, ce qui va influencer leur spectre d'émission. C'est un paramètre important puisqu'il est responsable de la polymérisation. Le chapitre 1 s'attachera à décrire le rayonnement UV ainsi que les différentes sources.

Dans le chapitre 2, nous nous intéresserons plus en détail à la réaction de photo-polymérisation et aux différentes chimies utilisées dans les formulations. Le composé le plus important est le photo-amorceur qui initie la réaction en absorbant le rayonnement UV. Il existe deux voies principales de réaction de polymérisation : la voie radicalaire et la voie cationique, la première étant la plus répandue.

Une fois le réseau formé, l'une des préoccupations des industriels est l'adhérence du vernis sur le support. Nous verrons quels sont les phénomènes qui régissent l'adhésion de systèmes de peintures en général, dans le chapitre 3.

Chapitre 1. Rayonnement UV

L'utilisation des rayons ultraviolets pour la réticulation est de plus en plus développée. En effet, c'est un processus très rapide qui intéresse de nombreuses industries afin de réduire leur temps de traitement ainsi que leur taille de chaînes industrielles. Il convient donc de décrire ce moyen de polymérisation afin de mieux comprendre son fonctionnement.

Le premier paragraphe décrira ce qu'est le rayonnement UV tandis que le second paragraphe s'intéressera aux sources UV utilisées pour la polymérisation.

I. Généralités

Le rayonnement ultraviolet (UV) est une onde électromagnétique, dont les photons sont plus énergétiques que ceux de la lumière visible. C'est-à-dire que leurs longueurs d'ondes sont plus faibles, et sont comprises entre 100 et 400nm. (Figure 1) Il se comporte néanmoins de la même façon. C'est-à-dire que son énergie augmente de façon linéaire en fonction du temps d'exposition, et elle suit donc une fonction hyperbolique en fonction de la vitesse de défilement sous la lampe.

Il se décompose en plusieurs bandes : les UVA, B et C. Dans le domaine du séchage UV, on parle aussi d'UVV, pour UV Visible car leurs longueurs d'ondes se trouvent en partie sur celles de la lumière visible. (Tableau 1)

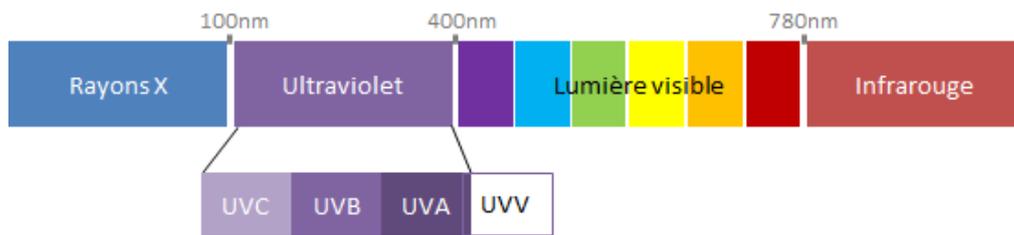


Figure 1 : Spectre de la lumière

Bande UV	Longueurs d'onde (nm)	Energie du photon (eV)
UV V	395-445	< 3,10eV
UV A	400-315	3,10 – 3,94 eV
UV B	315-280	3,94 – 4,43 eV
UV C	280-100	4,43 – 12,4 eV

Tableau 1 : Longueurs d'ondes et énergies des photons pour chaque bande UV [8]

L'énergie du photon d'une radiation lumineuse et sa longueur d'onde sont liés par la formule suivante, avec h, la constante de Planck ($h=6,62 \times 10^{-34}$ J.s) et c, la célérité de la lumière dans le vide ($c=3,0 \times 10^8$ m/s):

$$E = (h \times c) / \lambda \quad \text{Équation 1}$$

Les bandes UV sont classées en fonction de leur pouvoir de pénétration dans un matériau. Paramètre lié aux longueurs d'ondes des rayons UV. Plus les longueurs d'ondes sont courtes plus les rayons UV sont absorbés rapidement.

C'est pour cela que les UVC du rayonnement solaire sont arrêtés par la couche d'ozone. Même si ces UVC sont les plus nocifs pour l'homme, la totalité du rayonnement UV a un impact sur le corps humain à plus ou moins long terme, il faut donc se protéger lors de la manipulation de source UV.

II. Sources de rayonnement UV pour le séchage

La principale source naturelle d'ultraviolets est le soleil. Les UV représentent environ 5% de son rayonnement total et est composé de 95% d'UVA et 5% d'UVB [9].

Dans le domaine du séchage sous UV, ce sont des sources artificielles qui sont utilisées. Les plus utilisées sont les lampes à vapeur de mercure moyenne pression et les diodes électroluminescentes (DEL). Elles seront dénommées de manière générale des lampes ou sources UV. Afin de mieux comprendre leur fonctionnement, il est important de définir les paramètres utilisés pour les caractériser.

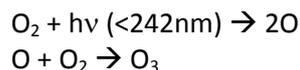
- Le spectre est l'énergie rayonnante en fonction de la longueur d'onde.
- La puissance électrique de la lampe, exprimée en W/cm, correspond à sa consommation fonction de la longueur de la lampe, et plus précisément du tube.
- L'énergie du rayonnement UV (ou dose UV), exprimée en J/cm², correspond à la totalité des photons accumulés à la surface du matériau.
- La puissance de l'irradiation UV (irradiance) est ce qui va réellement arriver à la surface du matériau et ainsi servir pour la réticulation. Elle est notée en W/cm², et représente donc la puissance par unité de surface irradiée. C'est une caractéristique de la puissance et de la géométrie de la lampe. Elle est reliée à l'énergie UV par le facteur temps : c'est l'énergie absorbée en 1s par unité de surface. On définit aussi le « pic d'irradiance » comme la valeur la plus élevée de la puissance UV.

L'énergie et la puissance UV sont les deux caractéristiques qui peuvent être modifiées. Pour cela, il est possible de jouer sur la vitesse de défilement de l'échantillon sous le rayonnement, la distance entre l'échantillon et la lampe, et la focalisation du rayonnement. La dose UV est le paramètre le plus répandu pour caractériser le rayonnement, mais il est important de donner les longueurs d'ondes correspondantes car elles peuvent varier d'un appareil de mesure à l'autre.

II.1. Lampes à vapeur de mercure

La plupart des revêtements réticulant sous UV, nécessite une énergie de réticulation entre 200 et 400nm. Ce qui correspond au spectre d'émission d'une lampe à vapeur de mercure. Certains systèmes de peintures UV nécessitent de plus grande longueur d'onde pour la réticulation. Ceci est possible en ajoutant au mercure un métal hallogénure comme le Gallium, le Fer, ce qui va élargir le spectre d'émission de la lampe. On dit alors que le mercure est dopé. (Figure 2). On dénommera les ampoules par des lettres qui correspondent à leur composition : ampoule H ou Hg (mercure), D ou Fe (mercure dopé fer), V ou Ga (mercure dopé gallium).

Les photons émis par la source, avec des longueurs d'ondes courtes (UVC) vont réagir avec l'oxygène de l'air pour former de l'ozone selon la réaction suivante [10] :



Cette réaction se produit seulement avec des longueurs d'ondes inférieures à 242nm car pour casser la molécule d'oxygène il faut apporter une énergie de 495 kJ/mol. Cette énergie correspond à une longueur d'onde de 242nm. Cette valeur est calculée à l'aide de l'équation 1 :

$$\begin{aligned} E &= 495 \text{ kJ/mol} = 8,22 \times 10^{-19} \text{ J/molécule} \\ E &= \frac{h \times c}{\lambda} \text{ donc } \lambda = \frac{(6,62 \times 10^{-34}) \times (3 \times 10^8)}{8,22 \times 10^{-19}} = 242 \text{ nm} \end{aligned}$$

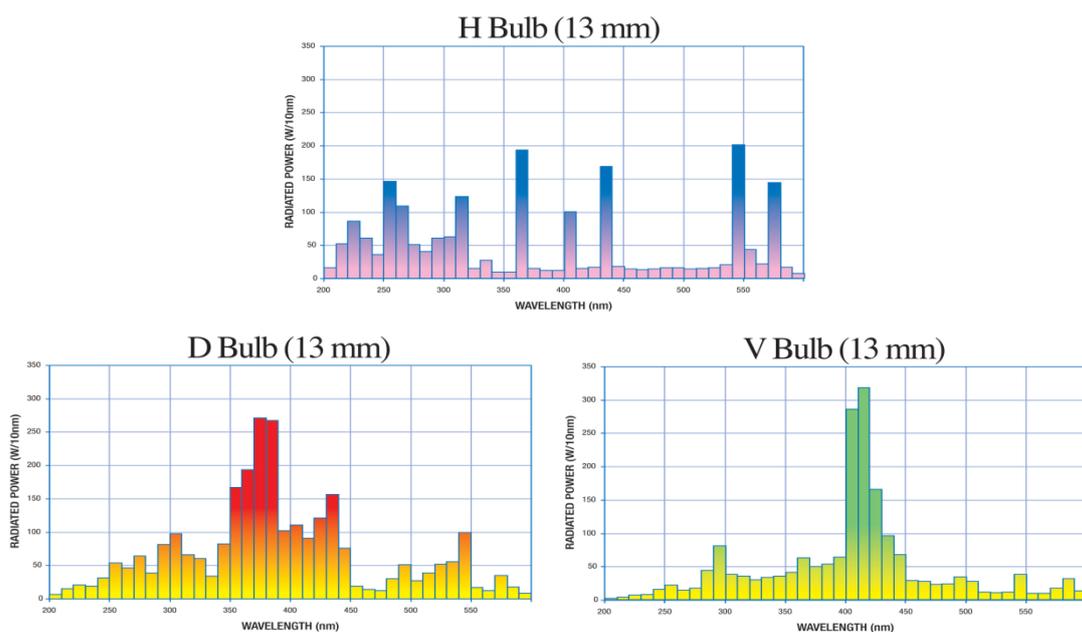


Figure 2 : Spectres d'émission de lampe à vapeur de mercure non dopée (H), dopée Fer (D) et dopée Gallium (V) Source Fusion Systems

II.1.1. Éléments composants la lampe UV

Le terme « lampe » regroupe l'ampoule et le réflecteur, ainsi que le système de création des micro-ondes, appelé magnétron.

Les ampoules sont faites en quartz, afin de laisser passer le rayonnement. Elles contiennent une petite quantité de mercure et un gaz d'amorçage. L'échauffement de ce gaz va entraîner l'évaporation du mercure et ainsi l'émission du rayonnement. L'échauffement du gaz peut se faire de différentes manières selon le type de lampe, ce qui sera expliqué dans les parties suivantes.

Le rayonnement UV est émis dans toutes les directions. Un réflecteur est donc utilisé pour utiliser la totalité du rayonnement et pouvoir l'orienter. Sans réflecteur seuls 45% du rayonnement atteint le support. C'est donc un élément très important, qui doit posséder un très haut pouvoir réfléchissant. L'aluminium est le matériau le plus utilisé car il permet de réfléchir 90% du rayonnement UV. Par contre, il est très sensible à la chaleur et doit donc être traité pour assurer son efficacité au cours du temps.

Les géométries sont de deux types : réflecteur parabolique ou elliptique.

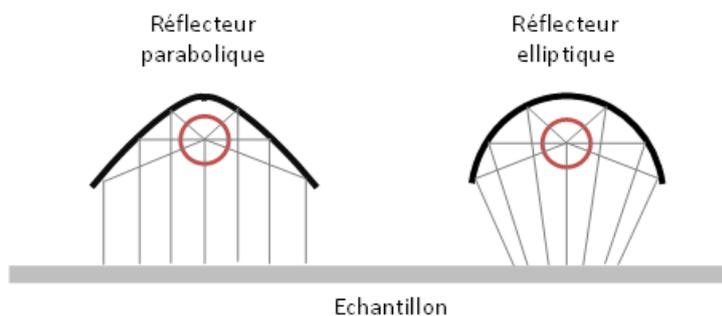


Figure 3 : Schéma des réflecteurs parabolique et elliptique

Le réflecteur parabolique donne un rayonnement diffus, et sa largeur est indépendante de la distance lampe-échantillon. Ce qui n'est pas le cas d'un réflecteur elliptique. En effet, ce dernier concentre les rayons. La position de l'ampoule joue un rôle prépondérant sur la focalisation des rayons. En effet, Fusion Systems a amélioré ses réflecteurs elliptiques en ajoutant une position supplémentaire pour l'ampoule. La position initiale permet de focaliser les rayons, et sera appelée position « focalisée » ; tandis que le nouveau point d'accroche (qui se situe plus en dedans du réflecteur) permet d'élargir les rayons et de ne plus avoir de focalisation, elle sera donc dénommée position « défocalisée ». (Figure 4)

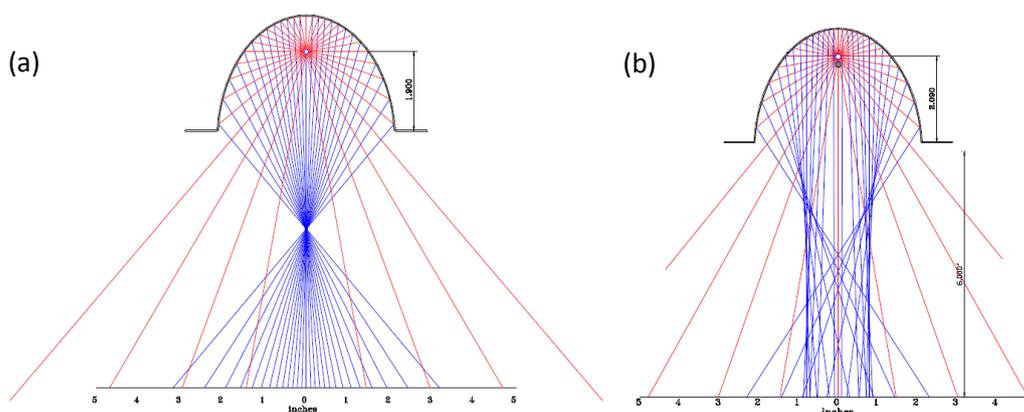


Figure 4 : Répartition des rayons avec un réflecteur semi-elliptique pour une ampoule focalisée (a) et défocalisée (b) (source Fusion Systems)

L'ampoule, qui fonctionne à haute température, va également produire une radiation infrarouge (IR) qui peut être bénéfique ou non, pour le séchage. Pour réduire l'impact des IR, la source est refroidie par air le plus souvent ou par circuit d'eau.

Il existe aussi des réflecteurs avec un revêtement spécial qui va renvoyer les rayonnements infrarouges vers l'arrière. Ce sont des réflecteurs dichroïques composés d'une multitude de couches d'oxydes métalliques, qui réfléchissent les UV à 98%.

IST a développé de nouveaux réflecteurs appelés « miroir froid (URS®) » testés pour le séchage des encres UV. Cette nouvelle technologie présente plusieurs avantages : une efficacité plus grande, une diminution de la consommation d'énergie et une réduction du rayonnement infrarouge sur le support. Ils sont adaptables à de nombreuses géométries.

II.1.2. Lampes à décharges

Cette catégorie de lampe est aussi appelée lampe à électrodes ou lampe à arc. En effet, elle possède une électrode en tungstène à chaque extrémité de l'ampoule. L'amorçage du rayonnement se fait par la création d'une tension entre ces deux électrodes. Il y a alors un flux d'électrons qui se crée au sein de l'enveloppe en quartz. De nombreuses collisions se produisent entre les électrons et les atomes de mercure, qui vont ensuite émettre des photons UV.



Figure 5 : Schéma d'une ampoule d'une lampe à décharge

Ce type d'ampoule peut mesurer jusqu'à 1m de longueur et est donc peu maniable. De par la présence des électrodes, il y a un temps d'allumage et de refroidissement à prendre en compte lors de l'utilisation. Ces mise en route et arrêt usent les électrodes et réduisent ainsi la durée de vie de l'ampoule, qui est d'environ 1500h.

Il est usuel, quand le matériel le permet, de réduire la puissance de moitié quand la lampe n'est pas utilisée plutôt que de l'éteindre. Le réflecteur peut parfois être basculé devant l'ampoule afin de stopper les rayons et ainsi minimiser les risques pour l'utilisateur.

Elles sont les plus utilisées dans le domaine du séchage UV. Leur puissance peut aller de 80 à 120W/cm. Dans la suite, ce type de lampe sera dénommée lampe à arc.

II.1.3. Lampes à micro-ondes ou lampes sans électrodes

De nouvelles lampes ont été créées pour éliminer les électrodes (sources d'usure prématurée de la lampe), et sont appelées lampes sans électrodes (*Electrodless bulb* en anglais). Dans ce type de lampe l'excitation du gaz se fait par émission de micro-ondes. Elles sont également appelées lampe à micro-ondes. C'est ainsi qu'elles seront qualifiées dans la suite.



Figure 6 : Schéma d'une ampoule de lampe à micro-ondes *Miltec UV*

L'absence d'électrodes rend l'ampoule beaucoup plus maniable et augmente considérablement sa durée de vie (jusqu'à 8000h). La lampe elle-même est aussi plus facilement transportable puisque le système de refroidissement peut être intégré. Ainsi la réticulation d'objets en 3D est facilitée car les lampes peuvent être disposées de manière à épouser la forme de la pièce. Il est également possible d'allumer et d'éteindre la lampe fréquemment dans une même journée sans réduire l'efficacité ni la durée de vie. Leur puissance est similaire à celle de lampe à électrodes et peuvent aller de 120 à 240W/cm.

II.1.4. Applications

Le rayonnement UV est largement utilisé pour la stérilisation de l'eau [11], de l'air, et la désinfection puisqu'il a une action germicide (surtout les courtes longueurs d'ondes). C'est la raison pour laquelle ils sont très nocifs pour l'homme car ils sont capables de modifier la séquence d'ADN.

Il peut parfois servir comme traitement de surface [12]. L'énergie élevée des UV va permettre d'oxyder la surface et améliorer la mouillabilité de celle-ci.

Par photochimie, les UV permettent de réaliser des synthèses chimiques plus rapidement et sans apport de chaleur supplémentaire.

Le domaine d'utilisation des UV auquel nous nous sommes intéressés, est la polymérisation des peintures, encre et adhésifs. C'est un processus très rapide (quelques secondes) et les formulations peuvent être exemptes de solvant. C'est pour cela qu'il est avantageux par rapport aux procédés thermiques traditionnels car il permet d'économiser de l'énergie, de la place et de réduire les émissions de COV.

II.2. LED

Le nom provient de l'anglais *Light Emitting Diode* et signifie Diode électroluminescente (DEL). Cette technologie est de plus en plus envisagée pour la réticulation de produits UV. Dans la suite, elle sera dénommée LED UV.

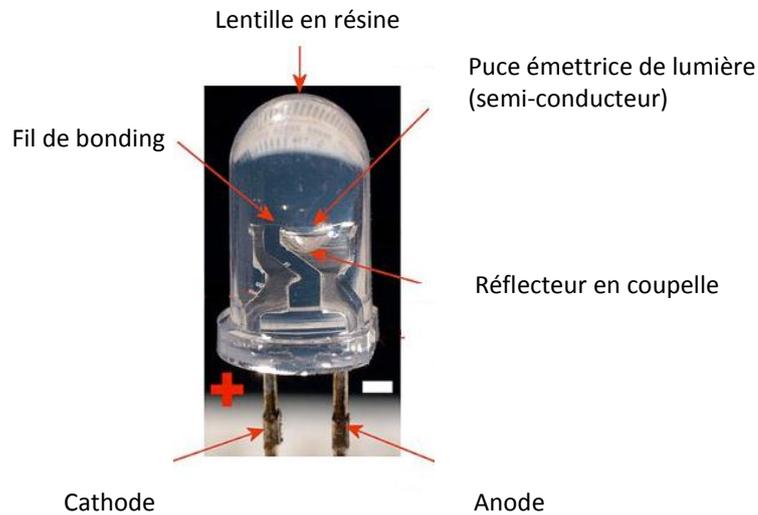


Figure 7 : Composition d'une LED UV

Parmi les éléments qui la composent on trouve les électrodes (une anode et une cathode), un réflecteur en coupelle, une puce émettrice et une lentille capable de focaliser le rayonnement (Figure 7). La puce émettrice est ce qui va produire le rayonnement (Figure 8) Il s'agit d'un semi-conducteur constitué de plusieurs parties : une partie de type n (constituée d'électrons, chargés négativement), une de type p (constituée de trous, chargés positivement) et une zone de recombinaison qui se trouve entre les deux. C'est dans cette zone que les électrons et les trous vont se recombiner. En effet suite à l'application d'une tension entre les deux électrodes, une différence de potentiels se crée entre les deux parties entraînant la migration des électrons et le déplacement des trous. Leur recombinaison émet le rayonnement lumineux, dont la longueur d'onde est fixée par le matériau du semi-conducteur.

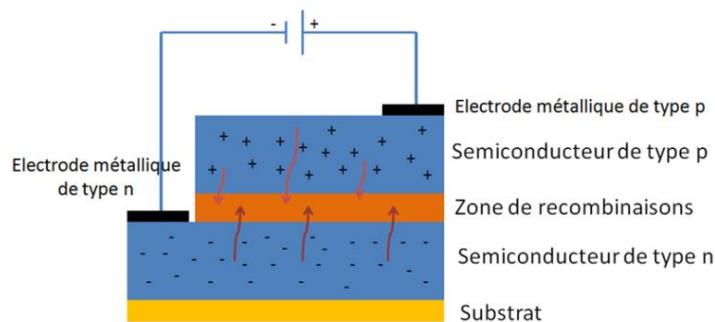


Figure 8 : Composition de la puce émettrice

Contrairement aux lampes à vapeur de mercure, on ne parle pas de distribution spectrale car le spectre des LED UV est centré sur une seule longueur, entre 365 et 395nm. (Figure 9) Et elles sont beaucoup moins puissantes : de 4 à 15W/cm. Ceci va avoir un impact direct sur la réticulation, c'est pourquoi les formulations doivent être adaptées à ce mode de séchage.

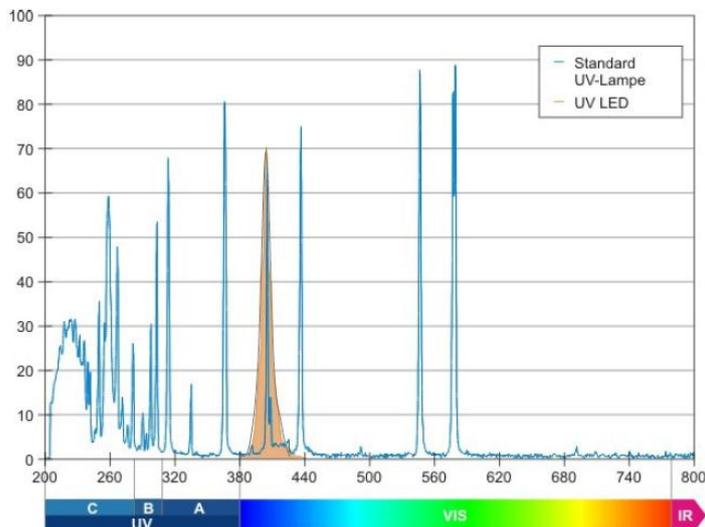


Figure 9 : Spectre d'une lampe à vapeur de mercure et d'une LED UV

Il y a cependant des avantages à utiliser les LED UV. D'une part au niveau de leur taille, elles peuvent être maniées à la main très facilement. D'autre part, le rayonnement produit étant limité aux grandes longueurs d'ondes, il n'y a pas de création d'ozone (dus aux ondes courtes). Il n'y a pas non plus d'émission de radiation infrarouges, il y a donc moins d'échauffement au niveau de la pièce.

On retrouve ce mode de séchage dans le domaine médical et surtout dentaire, avec encore une fois une fonction de réticulation.

Cette technologie est actuellement très utilisée dans le domaine de la réticulation des encres. Mais est moins présente pour la polymérisation des peintures en général. En effet, comme elles sont moins puissantes le taux de conversion est diminué [13].

Cependant les propriétés finales d'un matériau polymérisé par UV LED ou par lampe à vapeur de mercure sont similaires [14] [15].

	Lampes à électrodes	Lampes à micro-ondes	LED
Puissance	80 à 240 W/cm	120 à 240 W/cm	4 à 12W/cm
Rayonnement	Diffus Largeur indépendante de la distance	Concentré Dépendant de la distance	
Longueur d'onde	200 à 400 nm		365-445nm
Rayons émis	UV, IR, ozone		UV uniquement
Durée de vie	1500h	8000h	15000h

Tableau 2 : Tableau comparatif des 3 types de sources UV

En résumé, les lampes à vapeur de mercure (à électrodes ou à micro-ondes) permettent d'avoir une large gamme de longueur d'ondes mais entraînent des rayonnements supplémentaires et potentiellement dommageables aussi bien pour l'opérateur que pour les matériaux. Les LED sont par contre centrées sur une seule longueur d'onde, ce qui limite la réticulation mais n'engendre pas d'IR.

Chapitre 2. Interactions entre la source UV et la peinture

La polymérisation sous UV est une technologie déjà très présente dans l'industrie des encres d'imprimerie. C'est un processus qui permet, dans certaines formulations, de supprimer le solvant et donc de réduire l'émission de composés organiques volatiles (COV). La photo-polymérisation est différente d'une réticulation traditionnelle par évaporation de solvant, par exemple. L'épaisseur humide appliquée correspond à celle finale après réticulation. De plus, la polymérisation se produit uniquement au niveau des zones irradiées par les rayons UV. Le principe sera expliqué dans le premier paragraphe, avec un point précis sur la polymérisation radicalaire et cationique. Afin d'obtenir la réticulation, plusieurs composés sont nécessaires dans la formulation de produits UV. Le plus important est le photo-amorceur. Tous les composants ainsi que les différentes chimies développées seront présentées dans le deuxième paragraphe. Enfin, le dernier paragraphe s'intéressera à l'impact que peuvent avoir les longueurs d'ondes sur le réseau réticulé.

I. Polymérisation UV

I.1. Principe

Il s'agit de faire passer un système d'un état fluide à solide par irradiation UV. Le composant de la formulation qui va permettre ce changement d'état est le photo-amorceur. Il va absorber le rayonnement et amorcer la réticulation en réagissant avec les groupements fonctionnels des oligomères et monomères (Figure 10)

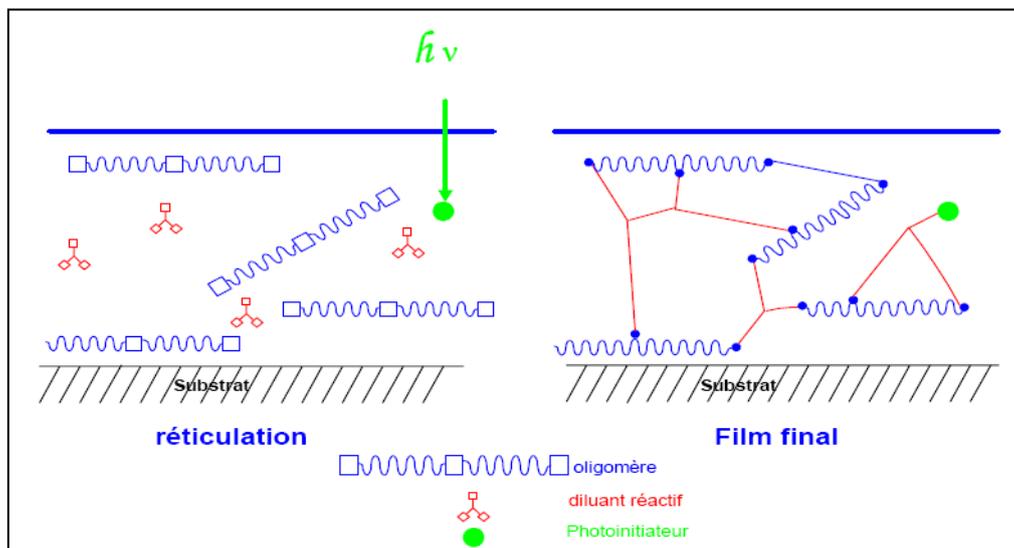


Figure 10 : Principe de la photo-polymérisation [15]

La photo-polymérisation se déroule en plusieurs étapes, afin de former un réseau en 3D. :

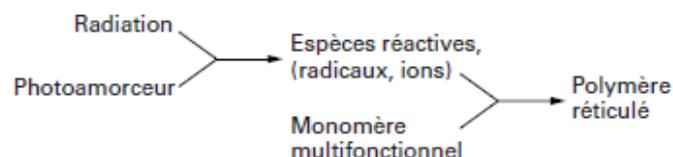


Figure 11 : Schéma [16]

Il existe deux voies principales de réaction : radicalaire ou cationique. Selon celle choisie les espèces réactives formées seront différentes.

1.2. Polymérisation radicalaire

C'est la voie la plus utilisée, et notamment dans le domaine des encres d'imprimerie, elle représente 90% du marché.

Les monomères utilisés possèdent des insaturations vinyliques, tels que les acrylates, méthacrylates et polyesters insaturés. Les acrylates sont les plus utilisés car leur réactivité est la plus élevée. (Figure 12)

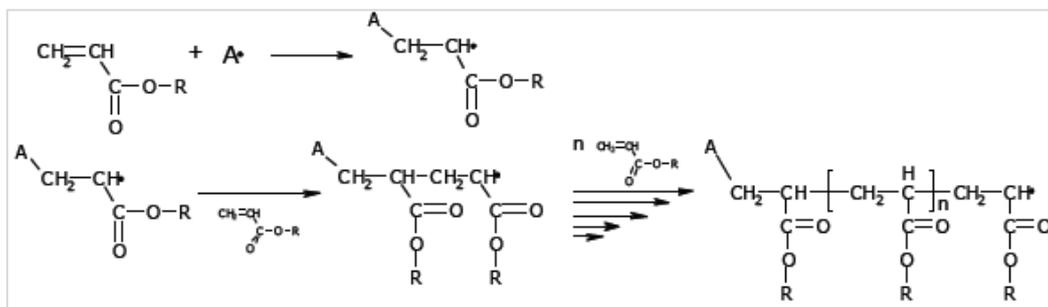


Figure 12 : Mécanisme polymérisation radicalaire avec des acrylates [17]

La chimie des photo-amorceurs est également spécifique et sera vue plus en détail par la suite. Les deux principes généraux possibles sont décrits dans le schéma suivant. Par l'absorption des photons UV, le photo-amorceur passe à l'état excité et forme par la suite un radical. Un certain type de photo-amorceur nécessite l'utilisation d'un coamorceur donneur de proton. Ce dernier va être capté par le photo-amorceur et ainsi former deux radicaux comme le montre le schéma suivant :



Figure 13 : Schéma de réaction du photo-amorceur radicalaire avec la lumière

L'inconvénient de ce type de polymérisation est l'inhibition de la réaction par l'oxygène. Celui-ci va capter les espèces réactives libres et les empêcher de former le réseau. Les radicaux peuvent être transformés par l'action de l'oxygène en peroxydes (Figure 14)

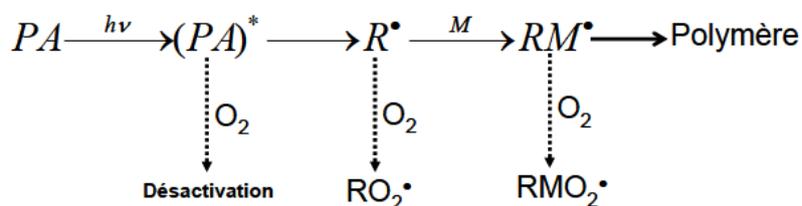


Figure 14 : Schéma de l'inhibition par l'oxygène [16]

1.3. Polymérisation cationique

Cette voie est moins répandue, puisque les composés correspondants se trouvent en moins grande quantité. Par contre, elle peut être préférée car elle n'est pas sensible à l'oxygène. Ceci est dû aux photo-amorceurs utilisés. En effet, ils seront décrits plus loin, mais il s'agit de sels qui vont générer un acide fort en la présence d'un donneur d'hydrogène et sous irradiation UV. Cet acide fort va pouvoir entraîner la polymérisation des monomères époxydes et éthers vinyliques (Figure 16).



Figure 15 : Schéma de réaction du photo-amorceur cationique avec la lumière

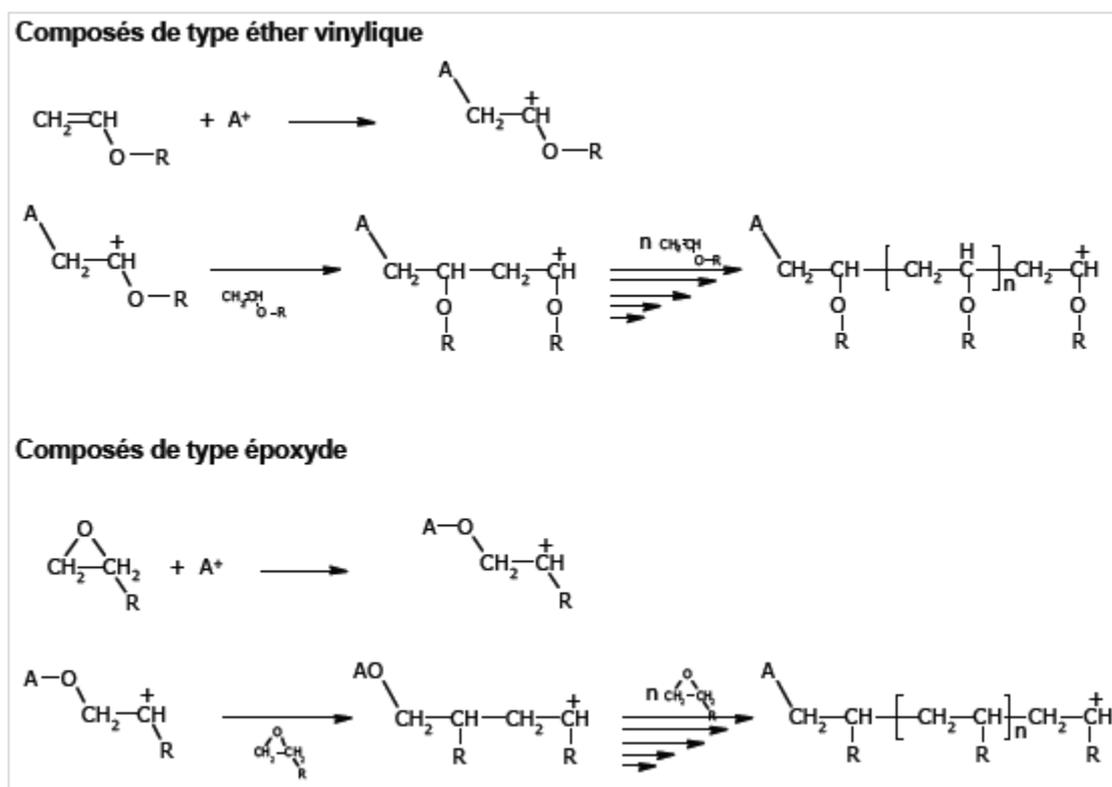


Figure 16 : Mécanisme de la polymérisation cationique [17]

La polymérisation cationique présente aussi l'avantage de se poursuivre même après l'irradiation UV, c'est le phénomène de « Dark Cure ». Par contre, elle est plus sensible à l'humidité.

II. Formulation des produits UV

La photo-polymérisation est possible avec une formulation spécifique. Ces produits réticulant par irradiation UV seront appelés produits UV.

II.1. Rappel de la formulation d'une peinture classique

En premier lieu il est important de définir ce qu'est la formulation d'une peinture liquide traditionnelle et quels sont les termes utilisés [18]. Les principaux constituants d'une peinture sont le liant, qui définit la nature et les propriétés finales du revêtement, le diluant, qui permet de régler la viscosité, les pigments et/ou colorants, qui apportent la couleur, et pour finir les additifs, pour ajuster certains paramètres (mouillabilité, stabilité...)

La polymérisation des peintures liquides traditionnelles se fait en général par voie thermique. L'élévation de température permet au diluant de s'évaporer et entraîne la formation du film de peinture. Ce solvant peut être organique ou aqueux on parle alors de « peinture à l'eau » ou « en phase aqueuse ».

Au niveau du système de peinture appliquée sur le support, différentes couches peuvent le composer. Une première couche en contact direct avec le support va permettre l'adhérence entre celui-ci et les couches suivantes. Elle est appelée apprêt ou primaire. Une seconde couche est appliquée et correspond à la couche de finition. C'est-à-dire la couche de peinture à proprement parlé. Elle peut se trouver séparée en deux parties. On aura ainsi, une partie qui donne la couleur (base pigmentée) et une partie qui forme une couche de protection (vernis). En anglais ces dernières sont appelées *basecoat* et *clear coat*.

II.2. Produits UV

La formulation de produits photopolymérisables est différente de celle d'une peinture classique. Les trois principaux constituants sont les suivants :

- Les oligomères, de haut poids moléculaire, confèrent au revêtement ses propriétés finales.
- Les monomères ou diluants réactifs, de faible viscosité, permettent d'ajuster la viscosité ainsi que les propriétés.
- Les photo-amorceurs (PA), vont initier la réaction de polymérisation en libérant des espèces réactives suite à l'absorption du rayonnement UV.

Des additifs, des pigments peuvent être ajoutés à la formulation pour ajuster les propriétés. Comme vu précédemment, il existe deux voies de polymérisation avec leur chimie propre.

II.2.1. Chimie radicalaire

II.2.1.1. Oligomères

Les oligomères utilisés sont issus de la chimie des acryliques, méthacryliques, allyliques, éther vinyliques ou maléique. Les plus utilisés sont les acrylates car ils sont beaucoup plus réactifs que les maléiques, du fait de leur double liaison en bout de chaîne. Parmi les acrylates photopolymérisables, on trouve les polyesters acrylates, les uréthanes acrylates et les époxy acrylates. (Tableau 3)

En fonction du polyester utilisé, les résines peuvent être souples ou molles et donner par conséquent des films durs ou souples. Le choix d'un polyester adéquat permet d'obtenir des films résistants à l'extérieur et non jaunissants. Ces liants présentent une meilleure résistance mécanique par rapport aux uréthanes [19]. Les uréthanes aliphatiques permettent d'avoir un revêtement incolore ce qui n'est pas le cas avec les uréthanes aromatiques.

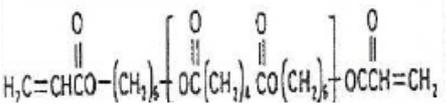
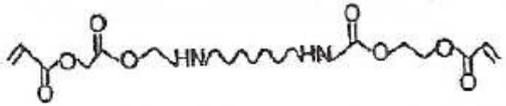
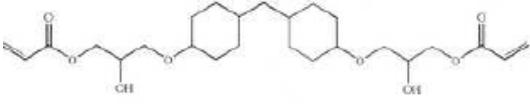
Caractéristiques	
Polyester Acrylate 	Bonne résistance chimique Bonne réactivité Bonne adhérence sur métaux, plastiques, encres Gamme de viscosité étendue selon la structure mais généralement peu visqueux
Uréthane Acrylate 	Viscosité élevée Souplesse élevée selon la structure Bonne résistance à l'abrasion Bonne adhérence sur plastiques
Epoxy Acrylate 	Réactivité élevée Film dur, brillant, peu souple Très bonne résistance chimique et mécanique Viscosité élevée Bonne adhérence sur supports poreux et métal

Tableau 3 : Caractéristiques des oligomères acrylates utilisés dans les produits UV

II.2.1.2. Monomères

Ce sont des monomères acrylates qui sont utilisés pour avoir une certaine compatibilité. On distingue donc les monomères monofonctionnels, et les polyfonctionnels (di, tri-tetra). Selon leur fonctionnalité ils auront des propriétés différentes (Tableau 4)

	Volatilité	Souplesse	Adhésion	Réactivité	Résistance aux solvants
Mono	↑	↑	↑	↓	↓
Di					
Tri					
Tetra					

Tableau 4 : Propriétés des monomères acrylates selon leur fonctionnalité

Les monomères les plus utilisés en système UV sont les esters acryliques polyfonctionnels. Ils sont les meilleurs en pouvoir solvant et en réactivité. Le tri et le tétra-ester, en mélange avec des liants UV, donnent des revêtements durs et particulièrement résistants à la rayure [20] mais également une unité de brillance plus élevée qu'avec des difonctionnels [21].

II.2.1.3. Photo-amorceurs [17]

Ils sont répartis en deux catégories et certains sont représentés sur la Figure 17 page suivante.

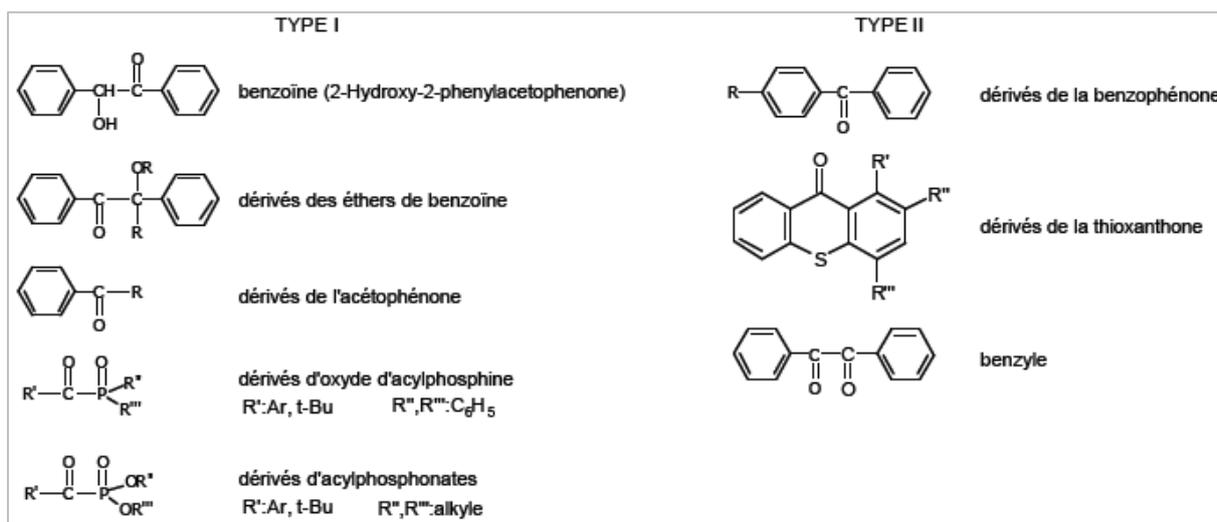


Figure 17 : Photo-amorceurs radicalaires

Les photo-amorceurs de type I se décomposent par scission homolytique au sein d'une molécule comportant généralement un carbonyle aromatique. Il y a alors formation de radicaux (Figure 18)

Ils absorbent à des longueurs d'ondes de 320-330nm et sont par conséquent plus efficaces pour la réticulation à cœur.



Figure 18 : Formation de radicaux avec un photo-amorceur type I

Le type II nécessite deux produits : le photo-amorceur et un coamorceur. Il y a formation de radicaux par transfert d'hydrogène (Figure 19).

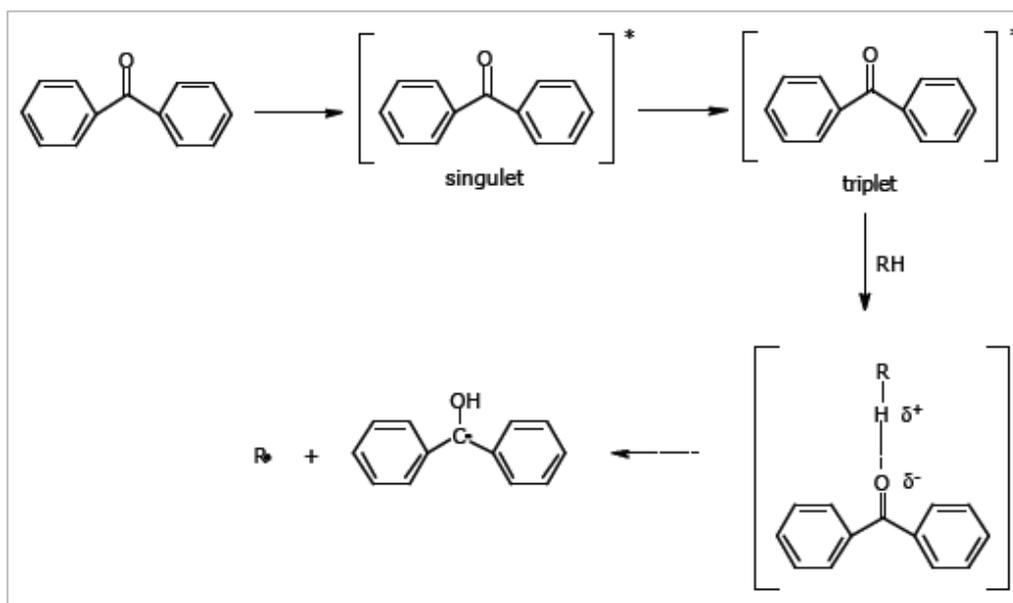


Figure 19 : Formation de radicaux avec un photo-amorceur type II (R= amine)

Le coamorçeur est souvent une amine qui va pouvoir piéger l'oxygène de l'air et ainsi être plus efficace en surface.

Il est possible de combiner les deux types dans la formulation pour avoir ainsi une réticulation plus homogène dans toute l'épaisseur.

II.2.2. Chimie cationique

II.2.2.1. Oligomères

Les oligomères apportent souplesse et adhérence sur le métal, mais aussi résistance à la corrosion et à la rayure. Il est préférable de choisir des oligomères difonctionnels pour avoir l'ensemble des caractéristiques citées [22].

Le choix se fait entre les époxy, les vinyl éther et les alcools. L'oligomère époxy cyclo-aliphatique est largement utilisé pour ses propriétés dues à une réticulation rapide [23]: adhérence sur différents métaux, résistance à la chaleur, chimique et mécanique [24] [25].

II.2.2.2. Monomères

Pour le choix du monomère, utilisé comme diluant, il est recommandé d'utiliser un monofonctionnel (avec une haute Tg) pour avoir une meilleure adhérence sans que la surface ne soit collante. [22] Les monomères utilisés sont des alcools.

II.2.2.3. Photo-amorçeurs [17]

Les photo-amorçeurs cationiques peuvent être regroupés dans deux catégories : les sels d'onium et les complexes organométalliques (Figure 20)

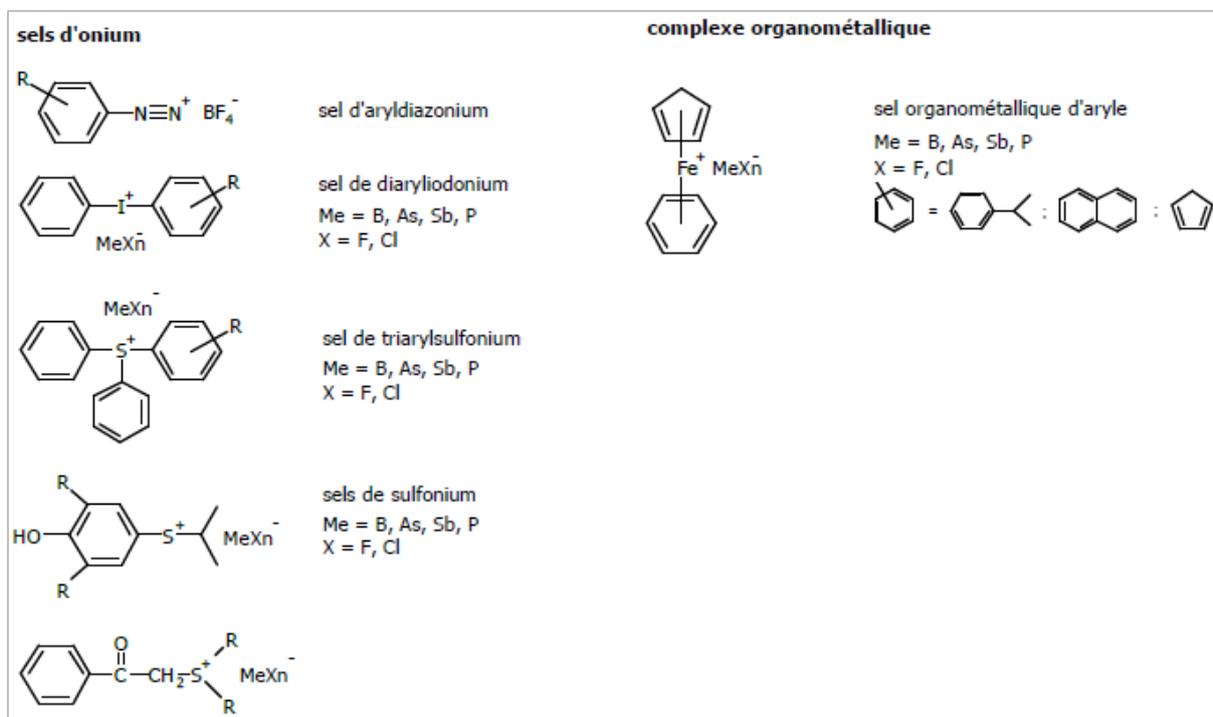


Figure 20 : Photo-amorçeurs cationiques

Ces photo-amorçeurs génèrent un acide de Brønsted par l'irradiation UV et la présence d'un donneur d'hydrogène. Cet acide va amorcer la polymérisation des monomères (Figure 21).

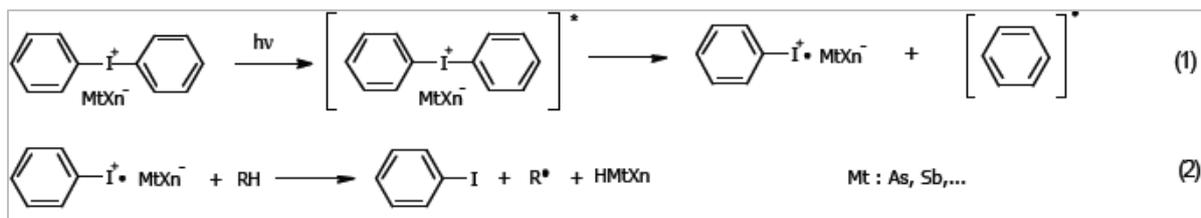


Figure 21 : Exemple de formation de radicaux par voie cationique

III. Impact de la longueur d'onde sur la réticulation

Lorsque l'on parle de produits UV, l'élément primordial est le photo-amorceur. En effet, c'est lui qui va permettre la réticulation. Et il est important de faire correspondre son spectre d'absorption avec le spectre d'émission de la source UV.

Comme vu dans le chapitre précédent, les sources UV sont le plus souvent des lampes à vapeur de mercure (Figure 22). Leur distribution spectrale, plus intense dans les UVC, entraîne une réticulation plus importante en surface. En effet, selon la longueur d'onde le rayonnement va pénétrer plus ou moins profondément dans le revêtement (Figure 23). Le dopage du mercure permet d'élargir le spectre et donc la capacité à réticuler sur toute l'épaisseur. Une ampoule dopée au fer donne une énergie globale plus importante qu'une ampoule mercure mais est limitée dans les UVC, c'est pourquoi elle est parfois utilisée en complément d'une ampoule mercure [26].

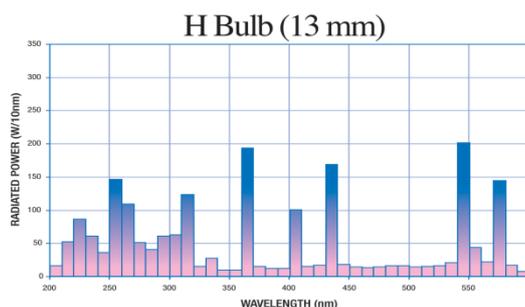


Figure 22 : Spectre d'une lampe à vapeur de mercure

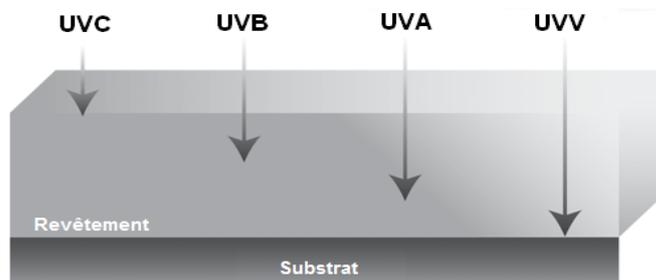


Figure 23 : Pénétration des UV dans l'épaisseur du revêtement

Les photo-amorceurs les plus utilisés dans le cas de vernis UV sur plastique ou métal, possèdent un spectre d'absorption plus intense dans les courtes longueurs d'ondes (Figure 24)

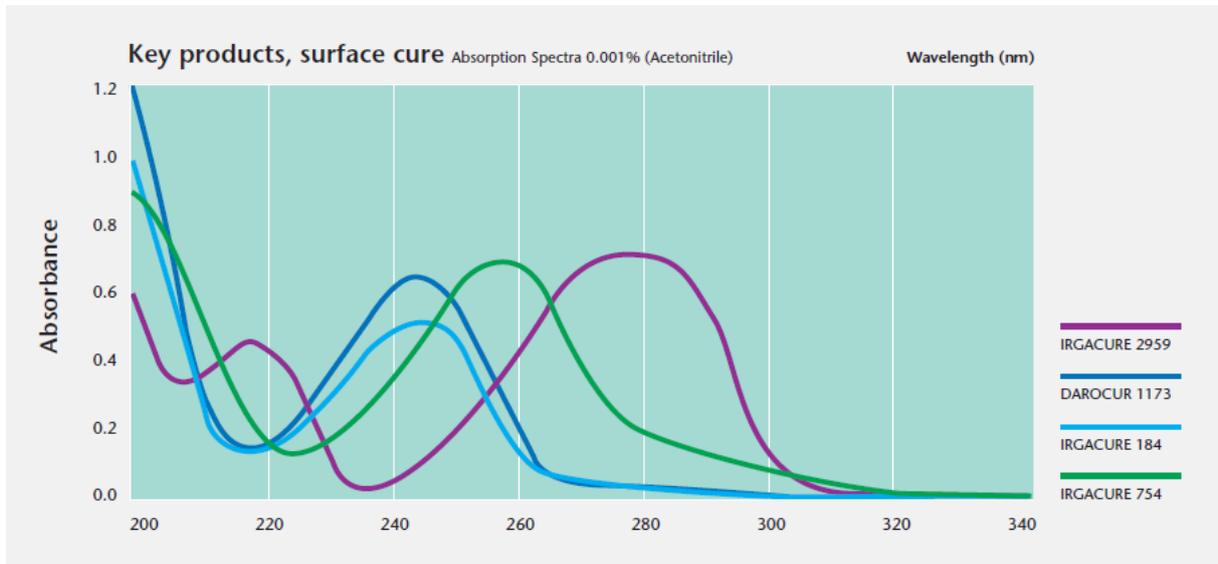


Figure 24 : Spectres d'absorption de quelques photo-amorceurs Source Ciba

Le taux de conversion dépend de la concentration en radicaux libres. Cependant, cela ne veut pas dire que plus la concentration en amorceurs augmente plus la polymérisation augmente. Les photo-amorceurs absorbent la lumière UV, ils empêchent donc la lumière de pénétrer certaines parties du film. Au-dessus d'une certaine concentration en photo-amorceur, la réticulation à cœur ne sera donc pas complète et les propriétés du film ne seront pas optimales.

De plus, tout revêtement absorbe le rayonnement UV arrivant à la surface mais en profondeur l'énergie disponible dépend de l'absorption du film. Plus l'énergie est importante en surface plus elle le sera dans l'épaisseur. Cette absorption est régie par la loi de Beer Lambert. Le rayonnement qui n'est ni absorbé ni réfléchi est transmis dans les couches inférieures selon l'expression :

$$I_{a\lambda} = \frac{I_{0\lambda} (1 - 10^{-A\lambda})}{d}$$

I_a est l'énergie absorbée, I_0 est l'énergie incidente à la longueur d'onde λ , A_λ est l'absorbance à la longueur d'onde λ et d est l'épaisseur du film.

Chapitre 3. Adhésion/adhérence appliquée à des systèmes de peintures

Il est tout d'abord important de définir les termes adhésion et adhérence, afin de mieux comprendre ce qui caractérise la tenue ou non de la peinture sur le support.

Les deux termes sont liés. On parle d'adhésion pour définir les phénomènes de formation d'une interface entre deux matériaux mis en contact. C'est ce qui conduit à l'adhérence. L'adhérence quant à elle, caractérise la capacité d'un matériau ou d'un système, à résister à une contrainte, et son mode de rupture. On peut mesurer l'adhérence mais seulement évaluer l'adhésion.

La première partie présentera les principales théories de l'adhésion, en se concentrant sur les phénomènes liés aux supports polymères. Dans ce cas, il apparaît une notion d'interphase, qui sera développée dans la deuxième partie. Enfin la troisième partie s'intéressera aux méthodes de caractérisation de l'adhérence pour des systèmes de peinture.

I. Théorie de l'adhésion

I.1. Ancrage mécanique

L'ancrage mécanique, théorie soutenue par McBain (1926), considère que l'adhésion provient d'un ancrage physique du revêtement dans le relief du support. Ce cas s'applique à des substrats dont la porosité est suffisamment importante pour que le revêtement mouille bien la surface. La porosité ou rugosité augmente la surface de contact entre les deux matériaux, favorisant ainsi le mouillage. Par contre, une trop grande rugosité peut entraîner un mauvais mouillage du fait de la présence d'air ou d'eau dans les aspérités.

I.2. Interactions moléculaires

Cette théorie se base sur le fait que l'adhésion est possible grâce aux forces intermoléculaires : les forces de van der Waals et les liaisons hydrogènes. Ces dernières ont une énergie entre 40 et 60 kJ/mol et s'exercent sur de courtes distances (de 1 à 2 Å). Les forces de Van der Waals s'exercent sur de longues distances jusqu'à 10 Å et sont de plus faible énergie que les liaisons hydrogènes.

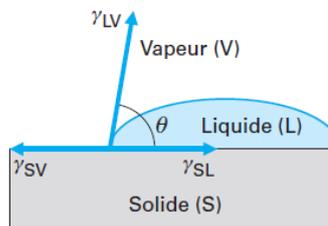
I.3. Adhésion chimique

Cette adhésion considère l'établissement de liaisons chimiques réelles entre le support et le polymère. On distingue plusieurs types de liaisons chimiques : les liaisons covalentes, dont l'énergie est comprise entre 60 et 800kJ/mol, et qui ont une portée de 0,7 à 3 Å ; les liaisons ioniques, qui sont des liaisons très fortes (entre 600 et 1200kJ/mol) et de portée entre 2 et 4 Å ; enfin, les liaisons métalliques, qui ont une énergie comprise entre 100 et 350kJ/mol.

1.4. Adhésion thermodynamique

La théorie thermodynamique ou mouillage, dépend de l'énergie de surface du support ainsi que de celle du revêtement (appelée tension superficielle). Young propose en 1985 une expression qui relie les deux notions :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta$$



Avec γ_{SV} (ou γ_s) énergie superficielle du solide en présence de vapeur du liquide
 γ_{SL} énergie superficielle du solide en équilibre avec le liquide
 γ_{LV} (ou γ_L) énergie superficielle du liquide avec sa vapeur

Figure 25 : Schéma d'une goutte de liquide déposée sur un support plan [27]

L'énergie de surface du solide γ_s ou de ses composantes peut être trouvée par la mesure d'angle de contact de différents liquides polaires et apolaires dont l'énergie de surface γ_L est connue. L'énergie superficielle solide-liquide n'étant pas connue, des modèles ont été développés afin de relier ces valeurs entre elles.

Modèle de Zisman :

Dans ce modèle l'énergie de surface du solide est déterminée en utilisant la tension de surface critique du liquide γ_c . Pour cela seuls des liquides apolaires peuvent être utilisés. Cette énergie critique est calculée par extrapolation d'une régression linéaire de la fonction $\cos \theta = f(\gamma_L)$. C'est un paramètre empirique, qui correspond à un étalement parfait. Elle n'est pas équivalente à γ_s .

Modèle de Fowkes

Il émet l'hypothèse que les interactions entre le solide et le liquide sont de même nature et dispersives. L'équation est du type :

$$\gamma^{d_{SL}} = \gamma^{d_S} + \gamma^{d_L} - 2\sqrt{\gamma^{d_S} \gamma^{d_L}} \quad \text{Équation 2}$$

Modèle d'Owens-Wendt

Dans ce modèle, les interactions polaires sont également prises en compte : $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$
 L'équation est alors du type :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma^{d_S} \gamma^{d_L}} - 2\sqrt{\gamma^{p_S} \gamma^{p_L}} \quad \text{Équation 3}$$

Modèle de Wu

Ce modèle s'applique pour des systèmes de faible énergie ($<35\text{mJ/m}^2$) et prend également en compte les composantes dispersives et polaires. A la différence des deux modèles précédents qui utilisaient une moyenne géométrique, le calcul se fait ici avec une moyenne harmonique :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \left(\frac{\gamma^{p_S} \gamma^{p_L}}{\gamma^{p_S} + \gamma^{p_L}} + \frac{\gamma^{d_S} + \gamma^{d_L}}{\gamma^{d_S} + \gamma^{d_L}} \right) \quad \text{Équation 4}$$

La mouillabilité d'un liquide sur un solide est facilement caractérisable par mesure de l'angle de contact θ . Selon la valeur de cet angle, la qualité du mouillage ne sera pas la même.

Angle (°)	Caractéristique du mouillage
$\theta = 0$	Mouillage parfait
$0 < \theta < 90$	Bon mouillage
$90 \leq \theta \leq 180$	Mauvais mouillage
$\theta = 180$	Pas de mouillage

Tableau 5 : Qualité du mouillage en fonction de l'angle de contact [27]

Il est important mais pas suffisant que l'énergie de surface du solide soit supérieure à celle du liquide ($\gamma_s \geq \gamma_L$)

1.5. Théorie de la diffusion

La théorie de Voyutskii (1971) montre que l'adhésion provient aussi de l'interpénétration de chaînes des matériaux en présence. Elle s'applique à des matériaux polymères avec une certaine compatibilité, c'est-à-dire quand au moins un monomère est soluble dans l'autre. On ne parle plus alors d'interface entre les deux matériaux mais d'interphase au sein de laquelle les propriétés physico-chimiques varient (Figure 26). C'est un processus qui peut être activé thermiquement et qui est dépendant du temps de contact.

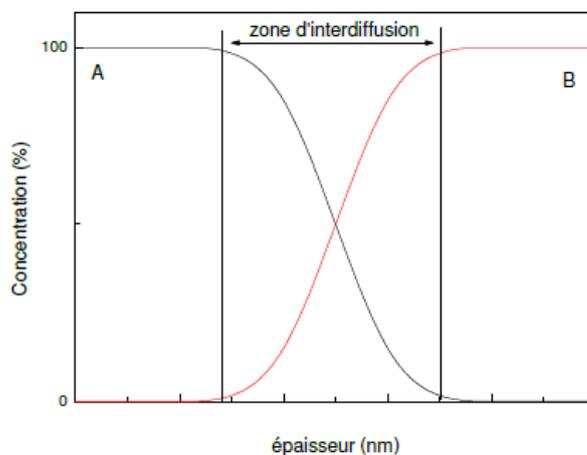


Figure 26 : Différence de concentration dans la zone d'interdiffusion [28]

II. Notions d'interphase

Lorsque deux polymères sont mis en contact, il y a une interdiffusion des chaînes. Il y a soit une réaction simultanée des polymères entre eux, soit une solubilisation d'un polymère par le monomère de l'autre. Se forme alors un réseau interpénétré appelé IPN (*InterPenetrating Network*).

La formulation est un paramètre influant sur l'IPN [29][30]. Il apparaît que la fonctionnalité seule du monomère n'affecte pas l'IPN, et par conséquent l'adhésion. Par contre, le choix de la résine de base est un critère important ainsi que la combinaison des deux. L'utilisation de solvants dans la formulation permet d'avoir une plus grande solubilisation et améliore l'adhérence.

Dans le cas de produits UV, c'est également l'énergie UV reçue par l'échantillon qui joue un rôle sur la formation de l'IPN [31].

L'observation de cette interphase a été un sujet de recherche important. Les revêtements étudiés sont de nature hybride (inorganique à 75%) [32] et peuvent contenir du solvant [33]. La technique d'observation choisie a été la microscopie électronique en transmission (TEM) qui met en évidence facilement le contraste entre la partie organique et inorganique.

III. Caractérisation de l'adhérence pour les systèmes de peinture

La caractérisation de l'adhérence se fait par des essais mécaniques. Ils permettent de déterminer le type de rupture ainsi que les conditions dans lesquelles elle apparaît. On définit plusieurs types de rupture entre deux matériaux (Figure 27) :

- La rupture adhésive se produit à l'interface entre les deux matériaux, et signifie que la cohésion des matériaux est meilleure que leur interface donc de leur adhérence.
- La rupture cohésive apparaît au sein d'un ou des matériaux. Dans ce cas, l'adhérence entre les deux matériaux est supérieure à la cohésion du matériau ou de l'interphase qui a cédé.

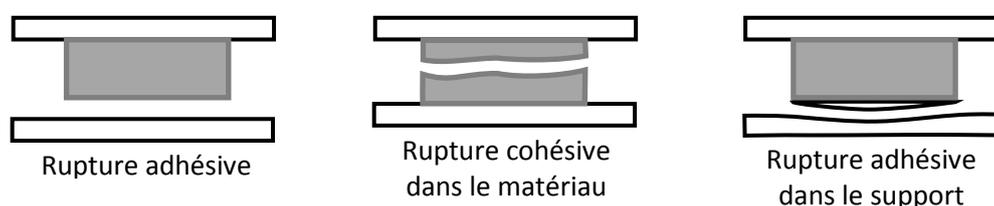


Figure 27 : Différentes type de rupture

Il existe un très grand nombre d'essais mécaniques, décrit dans plusieurs documents [34], [35]. Seuls certains tests s'appliquent pour les systèmes de peintures et surtout pour des revêtements UV [36].

Le test de quadrillage normalisé est le plus simple et le plus rapide à mettre en œuvre. Il est très utilisé dans l'industrie afin de déterminer l'adhésion de façon qualitative. [37], [38] Il représente l'adhérence d'une peinture qui a été profondément rayée. Le principe de ce test est de réaliser un quadrillage régulier sur lequel on vient ensuite appliquer puis arracher un ruban adhésif normalisé. C'est le nombre de carrés arrachés qui permet d'évaluer l'adhérence sur une échelle de 0 à 5 (0 étant la meilleure côte, aucun arrachement n'a été observé, l'adhérence est bonne).

La mesure par arrachement de plot collé sur le revêtement peut aussi être utilisée. Il y a alors l'interface colle/revêtement qui entre en jeu. Il est souvent choisi pour mesurer l'adhérence de fibres au sein d'un matériau [39], [40]. Dans le domaine des produits UV, un appareil a été développé afin de s'affranchir du collage. [41] Le plot est maintenu en équilibre au sein du revêtement pendant la réticulation, ainsi il est « collé », maintenu et le test d'arrachement est possible.

Le test de flexion (en 3 ou 4 points) permet de mesurer le travail d'adhésion. Le système est sollicité en flexion entre deux appuis. Suite à cette sollicitation des fissures s'amorcent. Ces fissures sont le résultat du travail d'adhésion. [42][43]

L'essai de micro-rayure caractérise l'aptitude d'un revêtement à résister à une contrainte avec le minimum d'altération. La mesure se fait en réalisant une rayure à la surface du revêtement, à l'aide d'une pointe de dimensions connues, et avec une certaine force. L'adhérence peut être évaluée en prenant en compte la force à laquelle le revêtement se détache ou les premières craquelures apparaissent. Celles-ci correspondent à la libération des contraintes au sein du matériau.

C'est l'ensemble du système support/revêtement qui est testé. Le support ainsi que l'épaisseur de revêtement vont jouer un rôle [44] [45]. Plus il sera dur, moins l'énergie pourra être dissipée, et les craquelures seront plus importantes. La rayure est caractérisée par une contrainte de compression, réglée par la force normale appliquée, et une de flexion, réglée par le diamètre du cône de la pointe (Figure 28). Ces deux contraintes entraînent respectivement une rupture adhésive, et une rupture cohésive. Pour évaluer l'adhérence, il est donc préférable de travailler avec une pointe de large diamètre afin que la rupture adhésive se produise avant la rupture cohésive.

C'est une technique très utilisée pour évaluer à la fois l'adhérence et le comportement mécanique du matériau. [32], [46]

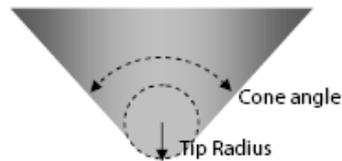


Figure 28 : Schéma d'une pointe sphéroconique pour le test de micro-rayure.

La forme du sillon donne également une information sur le type de rupture. S'il apparaît un simple sillon sans craquelures, il s'agit d'une déformation plastique. L'apparition de craquelures sous forme de chevrons traduit les contraintes de compression (en amont de la pointe) ou de traction (à l'arrière de la pointe) lors de la rayure (Figure 29). La rupture de revêtements peut prendre différentes formes. (Figure 30)

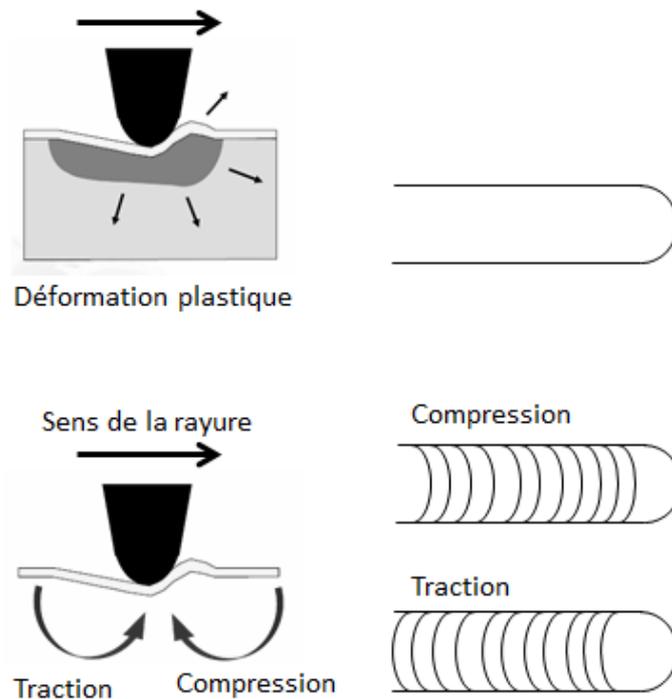


Figure 29 : Schéma des différents sillons observés selon le type de déformation

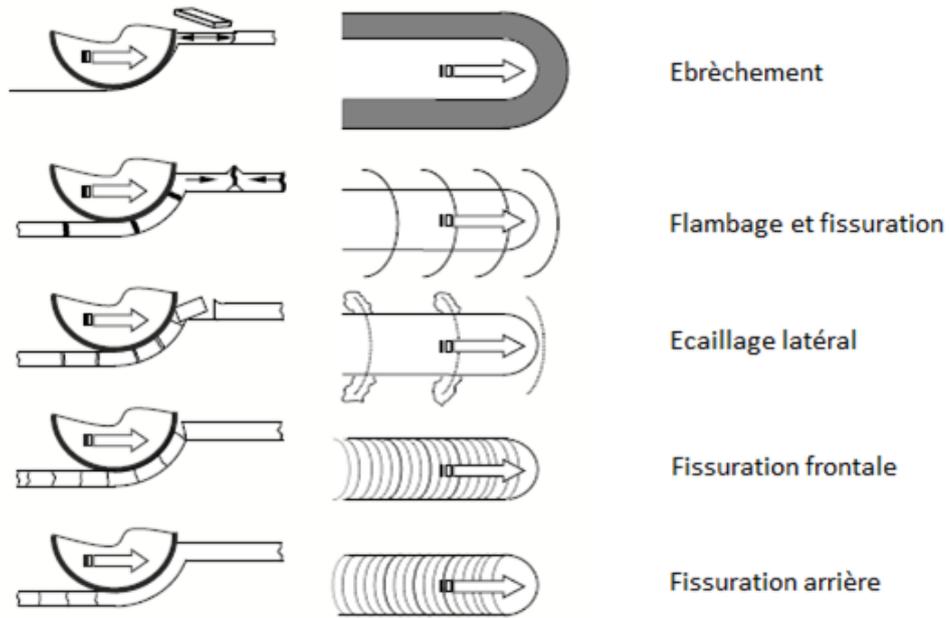


Figure 30 : Schématisation des modes de rupture de revêtement par le test de micro-rayure (vue de profil et de dessus) [47]

Partie B : Définition du système étudié et des outils utilisés

L'objectif de cette étude étant d'évaluer l'impact des conditions de réticulation et d'applications sur les propriétés du vernis, le support ainsi que le vernis ont été fixés afin de se concentrer sur le process. Le choix du système s'est basé sur les données fournies par les partenaires et sera décrit dans le chapitre 4. Au niveau du support, il était possible d'utiliser du polycarbonate ou du polypropylène. Nous nous sommes orientés sur le polycarbonate pour deux raisons. D'une part il est utilisé par deux partenaires sur trois, et d'autre part, contrairement au polypropylène (nécessite un prétraitement et l'application d'une base colorée), l'application du vernis est directe sur le polycarbonate. En ce qui concerne le vernis, plusieurs formulations ont été développées et testées lors d'essais industriels par les partenaires chimistes du projet. Le choix s'est arrêté sur une formulation qui donnait de bons résultats mais cette formulation a continué d'évoluer par la suite afin de répondre au mieux au cahier des charges des applicateurs finaux. Elle constitue cependant une bonne base pour cette étude.

L'étape suivante a été de définir le moyen d'application et de réticulation. Le handcoater a été choisi afin d'assurer une application rapide et sans réglage supplémentaire, comme aurait pu le nécessiter une application par pulvérisation. Le moyen de réticulation a été plus long à obtenir du fait d'une étape de conception plus importante. En effet, il devait répondre à la fois au projet 3V mais aussi aux projets de peinture par séchage thermique.

Le chapitre 5 s'intéressera aux techniques de caractérisation du vernis réticulé, du support et de l'adhésion entre les deux.

Chapitre 4. Système étudié et moyens de mise en œuvre

Pour les études suivantes, nous nous sommes concentrés sur un seul système vernis/support. En effet, l'objectif de cette étude étant d'étudier l'impact du process sur les propriétés finales du vernis, la stratégie a été de se limiter au niveau des formulations. Le premier paragraphe décrit le choix du support et de la formulation choisie.

De la même façon, un seul mode d'application et de réticulation a été utilisé pour la plus grande partie. Ceux-ci seront développés dans le 2^{ème} paragraphe. Il s'agit de moyens de laboratoires.

I. Matériaux utilisés

I.1. Substrat polycarbonate

Les trois partenaires industriels du projet, pour qui est destinée l'application finale, utilisent deux types de support : le polycarbonate (PC) ou le polypropylène (PP). Pour l'application du vernis sur polypropylène, il y a plusieurs étapes nécessaires. La modification de l'état de surface du support pour une meilleure accroche (flamage) puis la dépose d'une couche d'apprêt pigmentée et enfin le vernis. Par contre, le support polycarbonate permet le dépôt direct du vernis. C'est pourquoi il a été choisi. Ainsi l'étude de l'adhérence est plus simple et se limite à un système revêtement/support.

Les deux grades de polycarbonate les plus utilisés par nos partenaires sont les Makrolon® AL2447 et Makrolon® LQ2647, (avec respectivement des températures de transition vitreuse de 145°C et 140°C) qui sont spécialement formulés pour leurs applications. Nous avons donc choisi le plus adéquat, dans l'objectif de réaliser nous-mêmes l'injection des plaques en PC. Le paramètre primordial pris en compte a été la facilité de mise en œuvre.

Plusieurs paramètres ont toutefois été étudiés afin de les caractériser : la composition, la résistance chimique, la viscosité, le comportement rhéologique, et la mouillabilité.

I.1.1. Composition chimique

L'analyse faite par IRTF montre que la composition des deux grades est identique. (Figure 31).

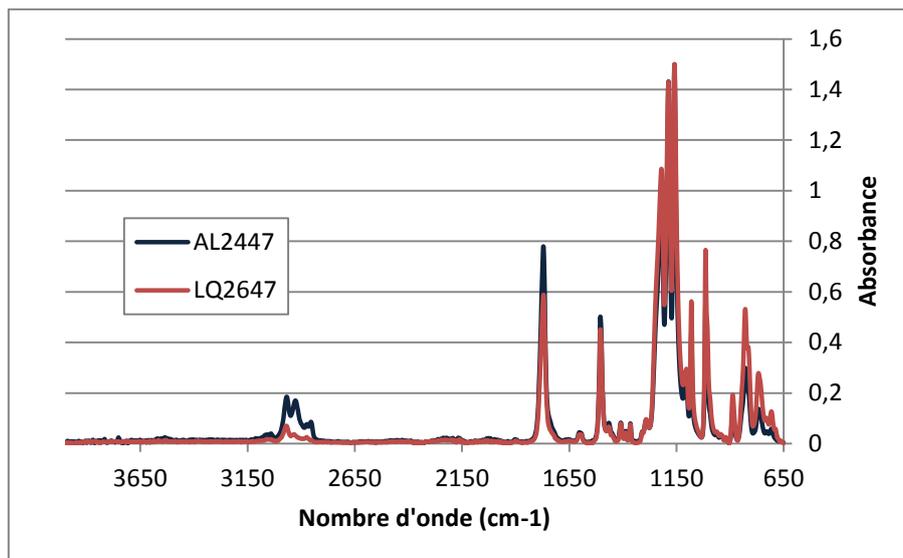


Figure 31 : Spectres IR des grades de polycarbonate AL2447 et LQ2647

IRTF : Perkin Elmer – Spectrum One (52983). Plage de mesure : 4000 à 650 cm^{-1}

I.1.2. Masse molaire

Elle est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Le grade AL2447 possède la masse molaire la plus élevée ($M_{w,AL2447} = 24000 \text{ g/mol}$ contre $M_{w,LQ2647} = 21000 \text{ g/mol}$) ce qui lui confère une plus grande résistance chimique (Figure 32).

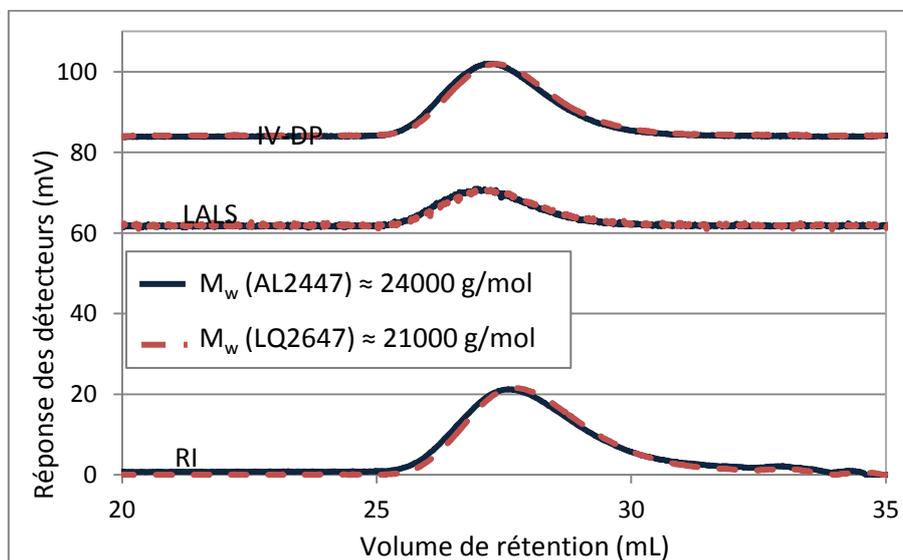


Figure 32 : Analyse en CES par triple détection des deux grades de polycarbonate AL2447 et LQ2647

Chromatographie d'exclusion stérique : WATERS

Triple détection : diffusion de la lumière (LALS-Low Angle Light Scattering), Indice de réfraction (RI-Refractive Index), viscosimètre (IV-DP – Intrinsic Viscosity-Pressure Difference)

I.1.3. Comportement rhéologique

Une première mesure de leur indice de fluidité confirme que le grade AL2447 est le plus fluide (Tableau 6).

La mesure par MFI ne donnant qu'un comportement ponctuel, la viscosité est analysée en fonction du taux de cisaillement. Ceci correspond à caractériser le comportement rhéologique pendant l'injection, qui est notre objectif.

Pour l'injection, le taux de cisaillement est compris entre 1000 et 10000 s⁻¹. C'est donc dans cette fenêtre que le comportement rhéologique nous intéresse. L'allure des courbes pour les deux grades est identique. Elles sont simplement décalées sur l'échelle de la viscosité ce qui montre encore une fois que le grade AL2447 est le plus fluide (Figure 33). Cette fluidité implique un délai de traitement plus faible ; mais une plus grande productivité et la possibilité d'avoir une épaisseur de paroi plus mince.

Grades de polycarbonate	Expérimental (g/10min)	Théorie (g/10min)
Makrolon® LQ 2647	12,5	13
Makrolon® AL 2447	20,2	20

Tableau 6 : Valeurs théoriques et expérimentales des indices de fluidité des deux grades

Melt Flow Indexer (MFI) XNR-400B

Mesure selon la norme ASTM 1238 (300°C / 1,2kg)

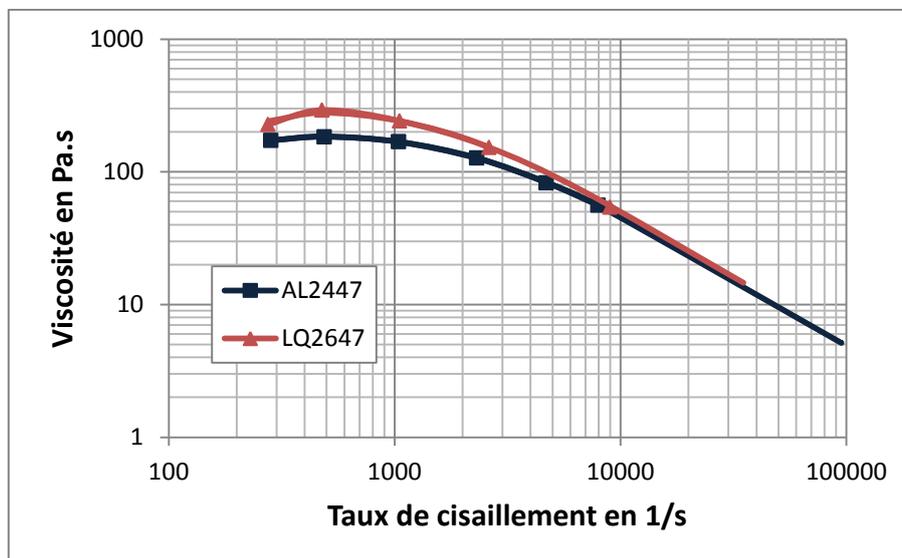


Figure 33 : Comportement rhéologique mesuré par rhéomètre capillaire des deux grades de polycarbonate AL2447 et LQ2647 (à 300°C)

Rhéomètre capillaire - Smart Rheo 2000 Twin (7042.000.2) : Ceast

Mesure à 300°C avec deux diamètres de filières (20 et 30mm) pour faire la correction de Bagley

I.1.4. Mouillabilité

L'adhérence du vernis sur le support étant notre première préoccupation, il est important de caractériser leur énergie de surface. Le grade AL2447 présente l'énergie de surface la plus élevée. (Tableau 7)

	Composantes de l'énergie de surface	Energie de surface totale
AL2447	$\gamma_s^d = 40,1 \pm 0,7 \text{ mJ/m}^2$ $\gamma_s^p = 3,9 \pm 0,9 \text{ mJ/m}^2$	$\gamma_s = 43,9 \pm 0,3 \text{ mJ/m}^2$
LQ2647	$\gamma_s^d = 30,5 \pm 1,8 \text{ mJ/m}^2$ $\gamma_s^p = 5,6 \pm 1,3 \text{ mJ/m}^2$	$\gamma_s = 36,0 \pm 0,5 \text{ mJ/m}^2$

Tableau 7 : Energie de surface et ses composantes des deux grades de polycarbonate.

Digidrop – Contact Angle Meter : GBX Scientific Instruments
Calcul du travail de cohésion par le modèle de Owens – Wendt.

I.1.5. Conclusion

En se basant sur les analyses du comportement rhéologique ainsi que sur la mouillabilité, le choix s'est porté sur le grade AL2447. Il est plus facile à mettre en œuvre et présente une énergie de surface plus élevée, ce qui facilitera le mouillage.

I.2. Vernis utilisé

L'étude s'intéresse uniquement à des formulations radicalaires. Une partie du projet s'est déjà intéressée à l'étude de la formulation des vernis UV. Cette partie a également fait l'objet d'une thèse [1].

I.2.1. Formulation

Pour réaliser les études suivantes, une seule formulation est utilisée. La sélection de cette formulation s'est basée sur les différents essais industriels réalisés avec les partenaires. En effet, l'objectif final étant de fournir aux industriels les paramètres influençant les caractéristiques de leur produit fini, il était judicieux de choisir une formulation testée en conditions industrielles. Ces essais étant nombreux, avec une variation de formulations à chaque fois, le choix s'est arrêté sur une formulation dès les premiers essais (Tableau 8) et s'appellera vernis M5050.

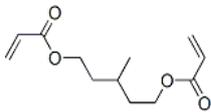
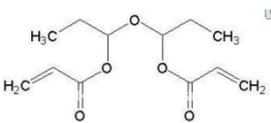
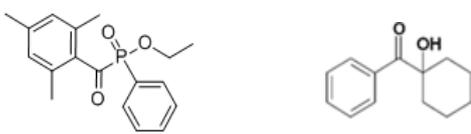
Matières premières	Formule	%
Oligomère PUA hexa-fonctionnel		39,4
Monomère diacrylate 1		41,4
Monomère diacrylate 2		9,41
Photo-amorceurs (type I et II)		7
Additifs		2,8
Total		100

Tableau 8 : Formulation M5050 choisie pour les études suivantes

I.2.2. Tension superficielle

Nous mesurons la tension superficielle du produit UV à l'état liquide à l'aide du Digidrop (GBX Instruments) et la méthode de la goutte pendante. A la différence de la mesure de l'énergie de surface d'un solide, il s'agit de mesurer la forme d'une goutte pendante maintenue à l'extrémité d'une seringue juste avant qu'elle ne tombe. L'analyse de la géométrie est faite optiquement et le logiciel remonte à la tension superficielle à l'aide de différents paramètres défini par Bashforth et Adams. [48][49]

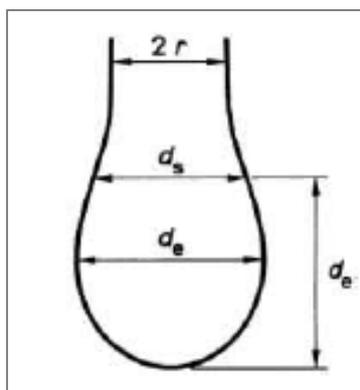


Figure 34 : Schéma d'une goutte pendante [50]

Le facteur de forme S peut être calculé facilement selon l'équation :

$$S = \frac{ds}{de} \quad \text{Équation 5}$$

Le paramètre H est introduit (dépendant de S) :

$$H = \frac{\Delta\rho g d_e^2}{\gamma_L} \quad \text{Équation 6}$$

Des tables ont été dressées pour relier H et S de façon empirique. Avec ces deux paramètres, il est donc possible de remonter à la tension superficielle :

$$\gamma_L = \frac{(\rho_l - \rho_v) g d_e^2}{H} \quad \text{Équation 7}$$

Avec $\Delta\rho$: différence de masse volumique entre le liquide et la vapeur
 g : intensité de la pesanteur ($9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$)
 d_e : diamètre équatorial (m)
 ds : diamètre dans le plan à la distance d_e

Cette méthode nécessite donc de connaître la masse volumique de notre produit. Pour cela il suffit de le peser dans une cellule de volume connu pour remonter à la masse volumique. Cette cellule est au préalable étalonnée avec de l'eau.

ρ_{eau} (théorique) = 1 g/cm^3 or ρ_{eau} (mesurée) = $1,167 \text{ g/cm}^3$ et ρ_{vernis} (mesurée) = $1,270 \text{ g/cm}^3$

Donc $\rho(\text{vernis}) = 1,088 \text{ g/cm}^3$

Il est ainsi possible de remonter à la valeur de tension superficielle :

$$\gamma_L = 21,9 \pm 0,4 \text{ mJ/m}^2$$

Il a été noté dans le chapitre précédent, qu'il était important d'avoir $\gamma_s \geq \gamma_L$. En reprenant les résultats de tension de surface mesurés pour le polycarbonate, on confirme ce paramètre :

$$\gamma_s = 43,9 \pm 0,3 \text{ mJ/m}^2 \geq \gamma_L = 21,9 \pm 0,4 \text{ mJ/m}^2$$

La mesure de l'angle de contact entre une goutte de vernis et le polycarbonate permet également de confirmer la qualité du mouillage puisqu'il est inférieur à 90° dès les premières secondes de contact :

$$\theta = 31,6 \pm 0,7^\circ$$

Cette partie sera plus amplement développée dans le chapitre 7.

I.2.3. Bandes caractéristiques des acrylates

Afin de calculer par la suite le taux de conversion du vernis solide, une analyse du spectre infrarouge nous permet de déterminer les bandes caractéristiques à cibler (Figure 35). L'analyse se fait par IRTF en mode réflexion totale atténuée (ATR- *Attenuated Total Reflectance*). Cette technique utilise un cristal (d'indice de réfraction élevé) dans lequel il y aura propagation de la lumière puis absorption-réflexion à l'interface cristal-échantillon. La lumière ne pénètre que de quelques microns dans l'échantillon. Ce dernier ne nécessite pas de préparation spécifique, il doit seulement pouvoir épouser la forme du cristal, afin de permettre une bonne analyse.

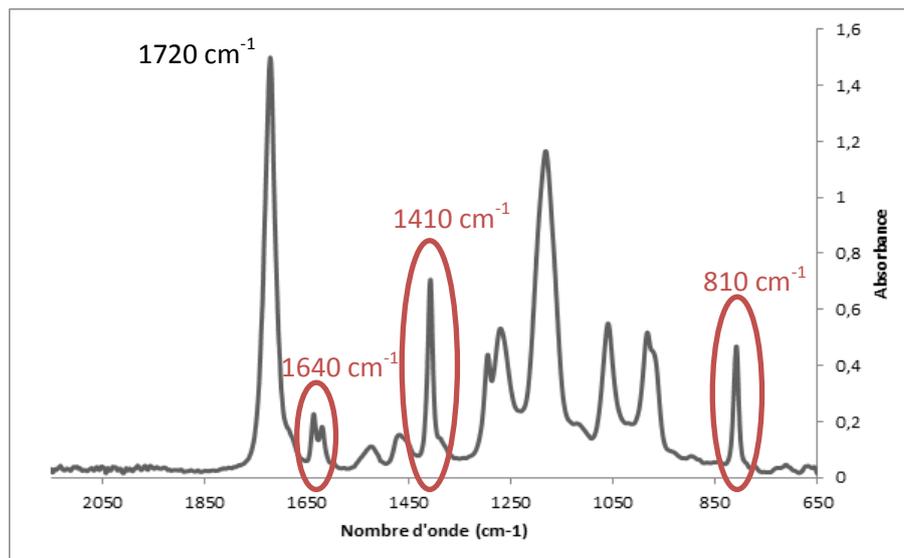


Figure 35 : Spectre infrarouge (IRTF-ATR) en absorbance du vernis M5050 liquide

IRTF : Perkin Elmer – Spectrum One (52983). Mode ATR ; Cristal en diamant / ZnSe ; 4 scans ; Plage de mesure : 4000 à 650 cm⁻¹

Certaines bandes caractéristiques des acrylates [51][52] sont mises en évidence pour la suite, et notamment pour le calcul du taux de conversion. Sont représentées, la liaison C-H de la double liaison acrylate, la liaison C-C entre C=C et C=O des groupes acrylates, ainsi que les insaturations C=C, respectivement à 810, 1410 et 1640 cm⁻¹ (2 pics).

I.2.4. Absorption du rayonnement UV par le vernis

La formulation choisie est analysée par spectroscopie UV-Visible afin de vérifier son spectre d'absorbance. Le vernis absorbe de 200 à 400nm, ce qui correspond au spectre du rayonnement UV. (Figure 36)

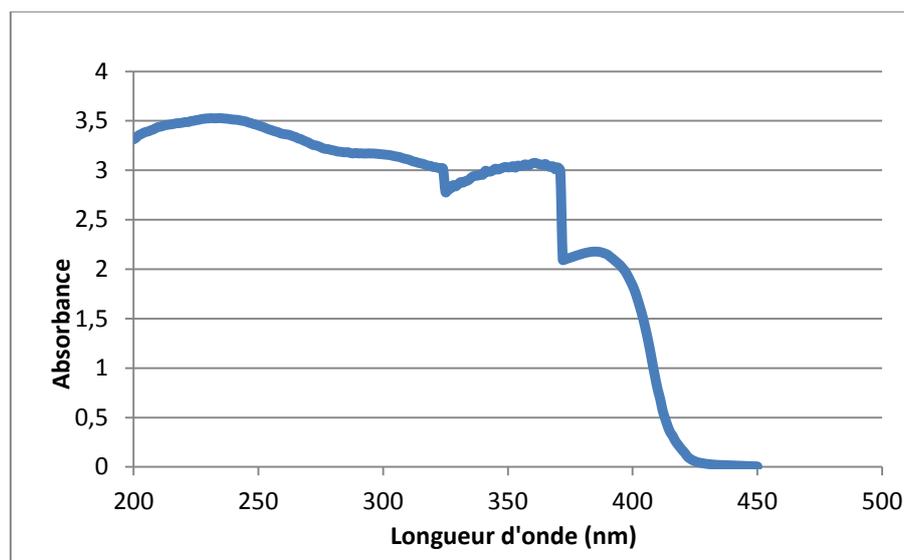


Figure 36 : Spectre d'absorbance UV-Visible du vernis M5050

Spectromètre UV-Visible : UNICAM – Helios Alpha ; UVA 073508 ; Cuve en quartz :45*12,5*12,5 mm ; Spectre de 200 à 450nm

II. Outils d'application et de réticulation

II.1. Handcoater

Il s'agit d'une tige spiralée en acier inoxydable de chez RK Princoat Instruments. Le diamètre des spires règle l'épaisseur humide déposée. Ces tiges sont standardisées et peuvent déposer entre 4 et 500 μm d'épaisseur. (Figure 37)



Figure 37 : Espacements étroits (Close Wound) pour des épaisseurs entre 4 et 120 μm (a) ; espacements ouverts (Open Wound) pour des épaisseurs jusqu'à 500 μm (b) Source RK Princoat instruments

Ce moyen d'application est très utilisé pour des essais à l'échelle du laboratoire car il est très rapide à mettre en place ainsi qu'à nettoyer. En effet, il faut déposer le produit à l'avant de la tige, puis tirer la tige vers le bas, sans appliquer de pression supplémentaire, pour avoir un film d'épaisseur correcte. Il s'applique à des supports plans uniquement. L'épaisseur déposée est très dépendante de l'opérateur et peut varier jusqu'à 30% de la valeur théorique. Une vérification de l'épaisseur est donc nécessaire.

II.2. Banc d'essai UV

L'étape de séchage a été réalisée sur un banc d'essai spécialement conçu pour le projet. En effet, même s'il existe déjà des bancs UV simples, notre objectif était de pouvoir faire varier différents paramètres. Celui-ci a donc fait l'objet d'une étude de conception afin d'associer des modules UV et IR, et de faciliter la modification de la hauteur, et de la vitesse par exemple. Il a ensuite été réalisé par Frachon Industries.

Il est constitué de deux lampes UV à micro-ondes (Fusion Systems) et de deux modules infrarouges (Heraeus, à filaments de carbone) (Figure 38). Ces derniers sont composés d'une cassette de 3 tubes d'infrarouges courts et d'une autre de 4 tubes d'infrarouges moyens. Il est possible de modifier la hauteur des tous les modules (UV et IR), la vitesse du convoyeur ainsi que la puissance des infrarouges. Les lampes UV peuvent être placées côte-à-côte ou l'une derrière l'autre.

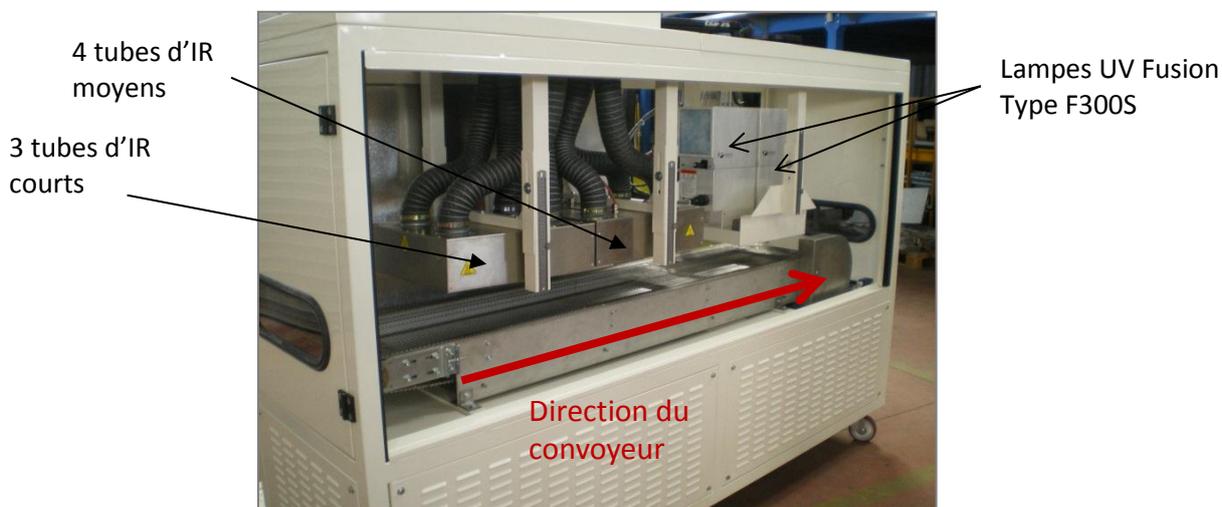


Figure 38 : Photo du banc d'essai avec tous les modules (UV, IR)

La réticulation UV se fait à l'aide d'une seule lampe à micro-onde. Le modèle de la lampe UV est F300S : puissance totale 1800 W, longueur de l'ampoule 15cm (120W/cm). Elle est équipée d'un réflecteur semi-elliptique qui donne une focalisation des rayons à 53,3mm du bas de la lampe. Il s'agit d'une ampoule H dont le spectre donné par le fournisseur est rappelé sur la Figure 39

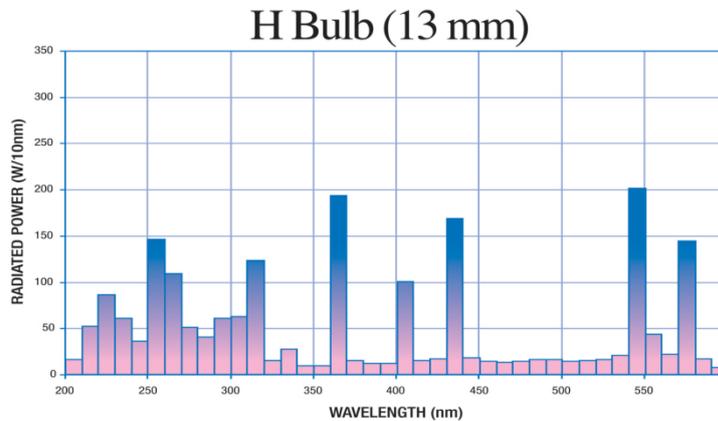


Figure 39 : Spectre d'émission de la lampe à micro-ondes vapeur de mercure (H) de Fusion Source Fusion UV Systems

Le réglage de la vitesse de défilement se fait à l'aide d'un variateur gradué de 0 à 10. C'est grâce à ce réglage qu'il est possible de jouer sur le temps d'irradiation sous les UV.

L'étalonnage de ce variateur est réalisé afin de ramener les graduations à des vitesses de défilement (en m/min) (Tableau 9). C'est par simple mesure du temps de parcours d'un objet pour les différentes positions du variateur que la vitesse de défilement peut être calculée selon l'Équation 8.

Position curseur	Temps (s)	Vitesse (m/min)
0	39,84	2,76
0,5	39,81	2,76
1	37,9	2,90
2	29,15	3,77
3	24,21	4,54
4	20,69	5,31
5	18,48	5,94
6	16,27	6,75
7	14,49	7,58
8	13,22	8,31
9	11,97	9,17
9,5	11,94	9,20
10	11,81	9,30

Tableau 9 : Temps d'exposition et vitesse de défilement pour les différentes positions du variateur

$$V_x = \frac{L}{T_x} \times 60 \quad \text{Équation 8}$$

Avec V_x : vitesse (en m/min) ; L : longueur du trajet = 1,83 m ; T_x : temps de parcours d'un objet (en s)

La vitesse de défilement est reliée à la position du variateur par une loi linéaire (Figure 40) seulement entre les positions 1 à 9. Aux extrémités la vitesse est considérée comme constante.

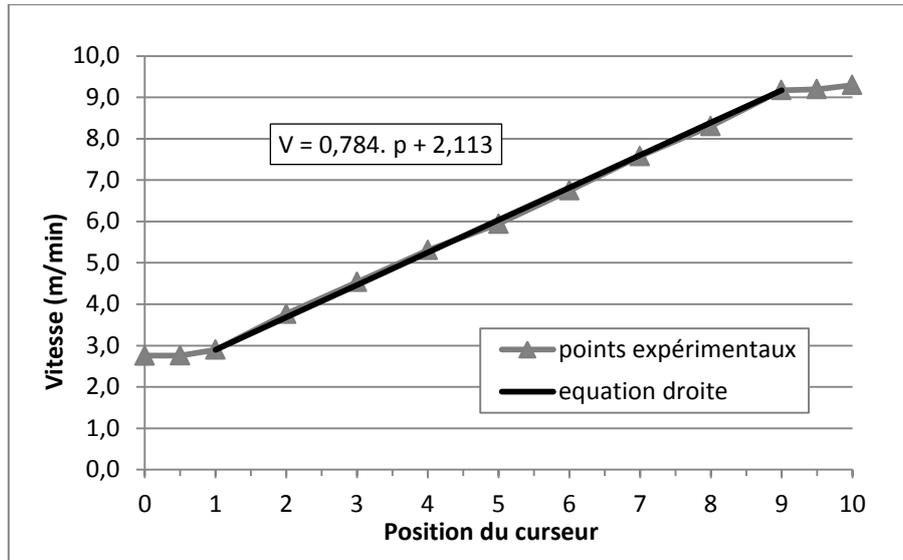


Figure 40 : Equation reliant la graduation du variateur et la vitesse de défilement (en m/min)

III. Conclusion

Le système est donc défini pour la suite. Le support est en polycarbonate Makrolon[®] AL2447 et sera injecté en plaques de 100*100*2 mm. Le vernis est composé de fonction acrylates et est à 100% d'extrait sec. Il sera appliqué par handcoater et réticulé à l'aide du banc d'essai avec une lampe à micro-ondes avec une ampoule mercure (H). L'épaisseur du vernis dépend du test à effectuer qui sera décrit dans le chapitre suivant.

Chapitre 5. Outils de caractérisation des rayonnements

La réticulation étant possible grâce au rayonnement UV, deux moyens de caractérisation ont été choisis. Un radiomètre qui permet de connaître l'énergie et la puissance UV reçue, et un spectroradiomètre, qui donne le spectre émis par la source ainsi que la puissance UV. Ces deux moyens seront décrits dans le premier paragraphe. Le deuxième paragraphe décrira un moyen de mesure thermique puisqu'on a vu que la source UV émettait également un rayonnement infrarouge, et pouvait engendrer l'échauffement du support.

I. Rayonnement UV

Les moyens de mesure du rayonnement UV permettent de contrôler les conditions de réticulation. Il en existe de différents modèles, capables de mesurer la dose UV, le pic d'irradiance, la température ou le spectre d'émission de la lampe. Sur certains modèles, seule la zone de mesure optique est soumise au rayonnement, mais sur ceux que nous avons utilisé c'est l'ensemble de l'appareil qui peut être irradié. Il est donc nécessaire d'évaluer les limites de ces appareils afin de mettre en place le mode opératoire, ce qui sera décrit dans un premier paragraphe.

I.1. Radiomètre

I.1.1. Description

Il s'agit d'un UV Power Puck II de chez EIT Instruments en version standard (100 mW/cm^2 à 10 W/cm^2). Il possède un photodétecteur sensible au rayonnement UV, composé de différents filtres pour limiter la gamme de longueur d'onde vue par le détecteur. Ces filtres sont au nombre de 4, pour les 4 bandes : UV A-B-C et V, et sont répartis au sein d'une pastille d'environ 2cm de diamètre (Figure 41). Il mesure la dose UV et le pic d'irradiance pour ces 4 bandes (Figure 42). Dans la suite, nous appellerons de manière générale dose UV et pic d'irradiance, la somme des valeurs des quatres bandes. La précision de la mesure est donnée à $\pm 10\%$ de la valeur affichée.

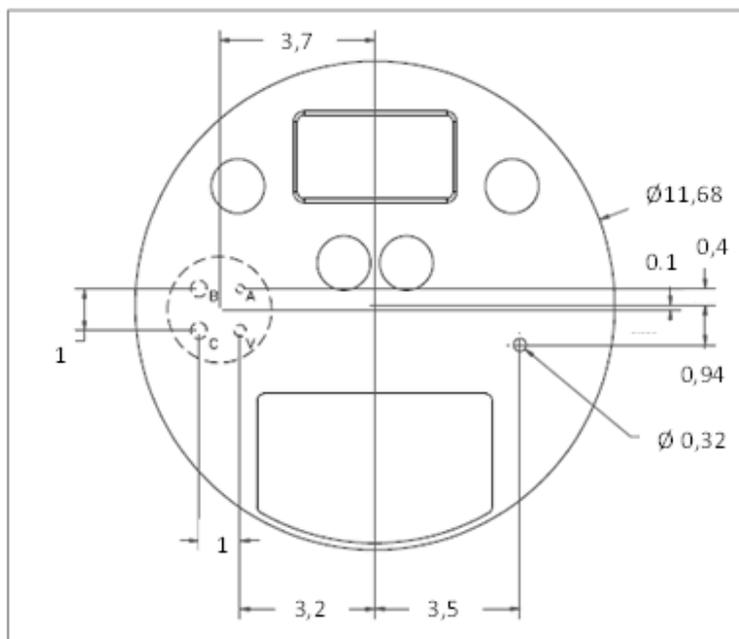


Figure 41 : Schéma du radiomètre Powerpuck II (EIT Instruments), côtes en centimètres

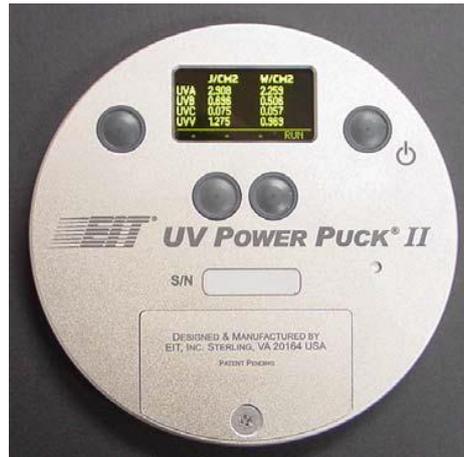


Figure 42 : Photo de face du Power Puck II

Il est largement utilisé dans l'industrie UV et son simple bouton ON/OFF permet une mesure rapide. Il est cependant adapté pour des convoyeurs horizontaux du fait de sa configuration. La gamme des bandes UV qu'il mesure est représentée sur la Figure 43

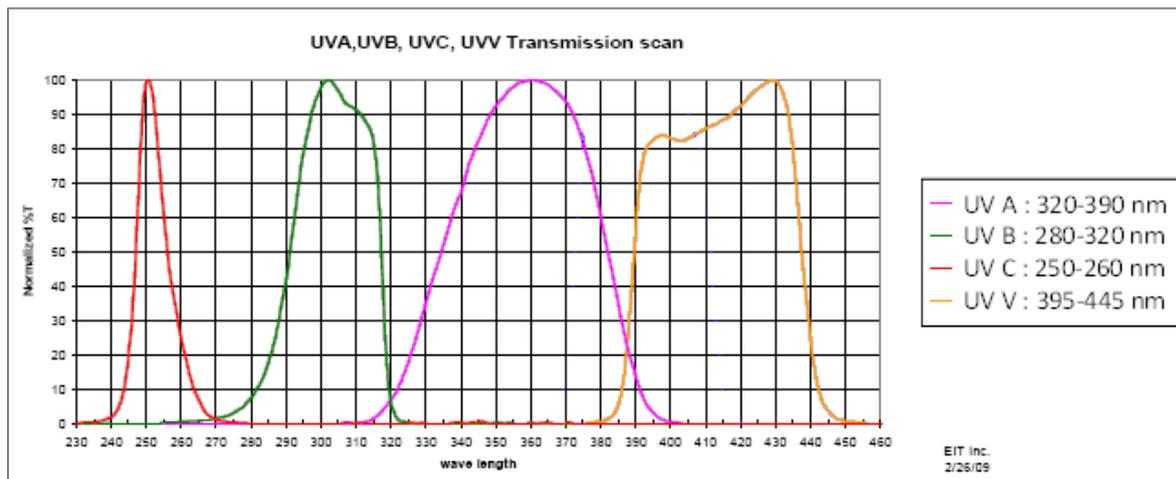


Figure 43 : Spectre de transmission des bandes UV mesurées par le Power Puck II, Source EIT Instruments

Plusieurs fonctions sont utilisables. Notamment au niveau de l'affichage des données, il est possible de passer en mode graphique (*Graph Mode* - Figure 44) Cette fonction est utile lorsque l'échantillon effectue un passage devant plusieurs lampes en série pour ainsi visualiser le nombre de passage réel de la cellule de mesure sous la source UV.



Figure 44 : Exemple de mesure en mode graphique

La fréquence de mesure peut également être modifiée, le choix se fait alors entre 25 mesures par seconde (*Smooth ON*, valeur par défaut) ou 2048 mesures par seconde (*Smooth OFF*). Nous verrons dans le chapitre 6 quelle est son influence sur les valeurs affichées.

I.1.2. Limites

I.1.2.1. Influence de la vitesse d'échantillonnage

Il est possible de choisir combien l'appareil fera de mesures en une seconde, entre 25 et 2048. Ces deux vitesses d'échantillonnage sont comparées par des mesures simples du rayonnement UV d'une lampe à micro-ondes (ampoule H). Les essais sont réalisés dans les mêmes conditions et à différents temps d'exposition afin d'avoir plusieurs points de comparaison (Figure 45). Le temps d'exposition est calculé plutôt que mesuré car les temps sont de l'ordre de la seconde et donc difficilement mesurables avec beaucoup de précision. Les valeurs calculées sont en annexe A, mais ne représentent pas le temps réel d'irradiation.

Les résultats montrent que seule la valeur du pic d'irradiance est modifiée. Ceci est dû à l'ondulation du courant électrique de la lampe. En effet le pic correspond à la puissance du rayonnement qui est liée à la puissance de sortie de la lampe. Ce courant sortant fluctue et lorsque la vitesse d'échantillonnage est très rapide, l'appareil mesure un pic instantané plutôt qu'une moyenne. A cause de cette ondulation du courant le pic instantané sera plus élevé que le pic moyen.

Pour les essais suivants l'échantillonnage sera réglé à 2048 mesures/seconde. En effet les temps d'exposition étant très courts (quelques secondes seulement) il est préférable d'avoir une vitesse d'échantillonnage importante afin d'augmenter la précision de mesure.

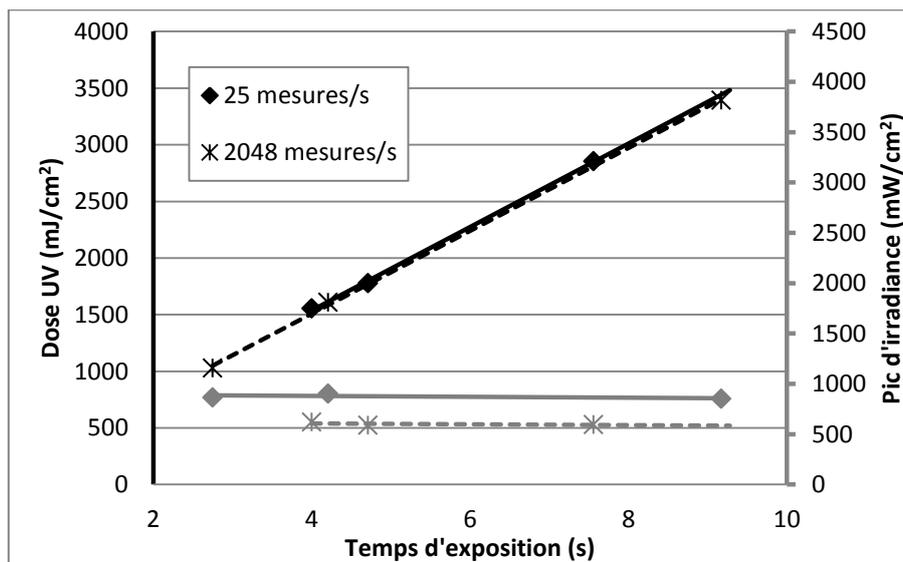


Figure 45 : Evolution de la dose UV et du pic d'irradiance pour deux vitesses d'échantillonnage (réglé sur l'appareil) : 25 mesures/s (◆,◆) et 2048 mesures/s (*,*)

I.1.2.2. Influence de la température

Le radiomètre Powerpuck II (*EIT Instruments*) affiche une température à chaque début de mesure. Au fil des passages sous la lampe, cette température augmente. Elle correspond à la température interne de l'appareil et non à une température extérieure réelle. En effet, en plaçant le radiomètre pendant 20 à 30 minutes dans une étuve à des températures données, il affiche des valeurs inférieures (Tableau 10)

Température de l'étuve (°C)	Température affichée par le radiomètre (°C)
34	30
40	34
45	37
50	44
55	44
65	53

Tableau 10 : Température affichée par le radiomètre en fonction de celle de l'étuve

Le fait que l'appareil chauffe entraîne une diminution des valeurs de dose UV et de pic d'irradiance affichées. (Figure 46) L'écart est plus important pour le pic d'irradiance avec une perte de 12% entre la mesure à température ambiante et une à 37°.

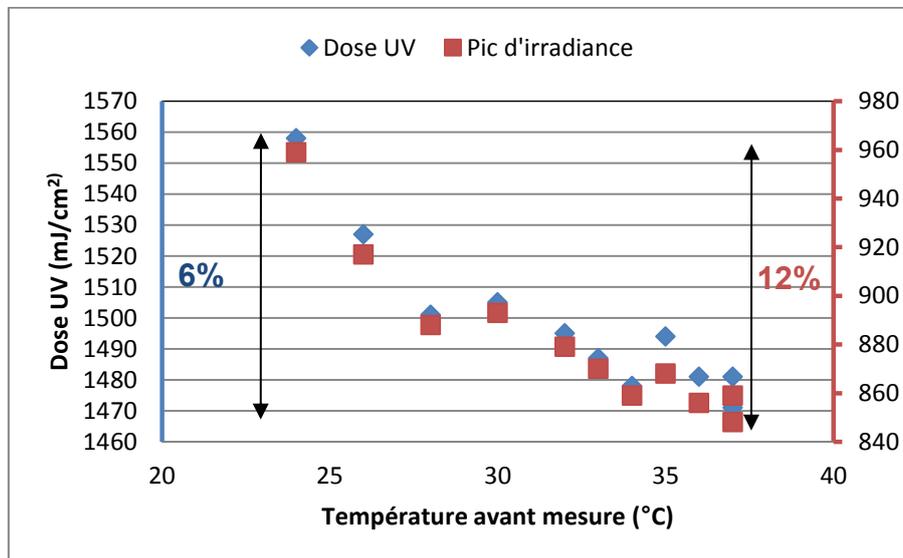


Figure 46 : Evolution de la dose UV et du pic d'irradiance (ampoule H) en fonction de la température affichée par le radiomètre

La température affichée est une indication qui permet de vérifier la température de travail et d'assurer une certaine reproductibilité. Il est également préférable de travailler entre 24 et 30°, pour ne pas endommager l'appareil. Par la suite, le radiomètre devra redescendre en température avant chaque mesure.

I.1.2.3. Incertitude de mesure

Le constructeur de l'appareil donne une incertitude de $\pm 10\%$ sur la valeur affichée. En testant la reproductibilité d'une mesure (à une même température), on obtient une incertitude entre 0,8% et 1,9% sur la dose UV et le pic d'irradiance. (Figure 47)

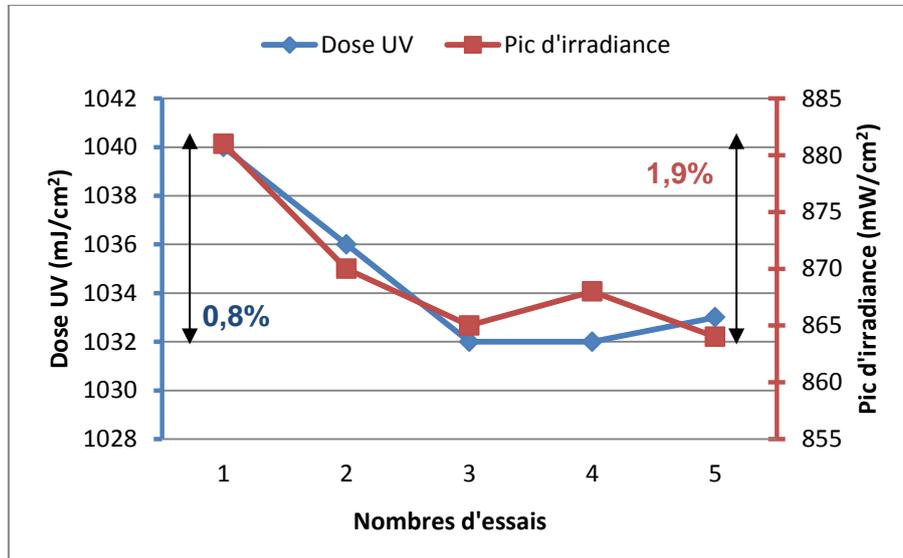


Figure 47 : Reproductibilité d'une mesure du rayonnement UV (ampoule H) avec le radiomètre Powerpuck II

I.2. Spectroradiomètre

I.2.1. Description

Il s'agit d'un Solascope 2000 (Solatell[®]) qui contient une multitude de photodiodes juxtaposées qui vont être irradiées par la source, par l'intermédiaire d'une fibre optique. La position des zones illuminées détermine la longueur d'onde, et le nombre de photons reçus pendant le temps d'acquisition correspond à la puissance.

A la différence du radiomètre, le spectroradiomètre mesure l'irradiance en fonction de la longueur d'onde de la totalité du spectre, c'est ensuite à l'opérateur de choisir la gamme qu'il souhaite étudier. Il présente également l'avantage de fournir sous forme graphique le spectre de la source UV. La gamme de longueur d'onde mesurée s'étant de 240 à 470 nm avec une précision de 0,5nm. Le spectre mesuré est donc beaucoup plus précis que ceux fournis par les fabricants (Figure 48).

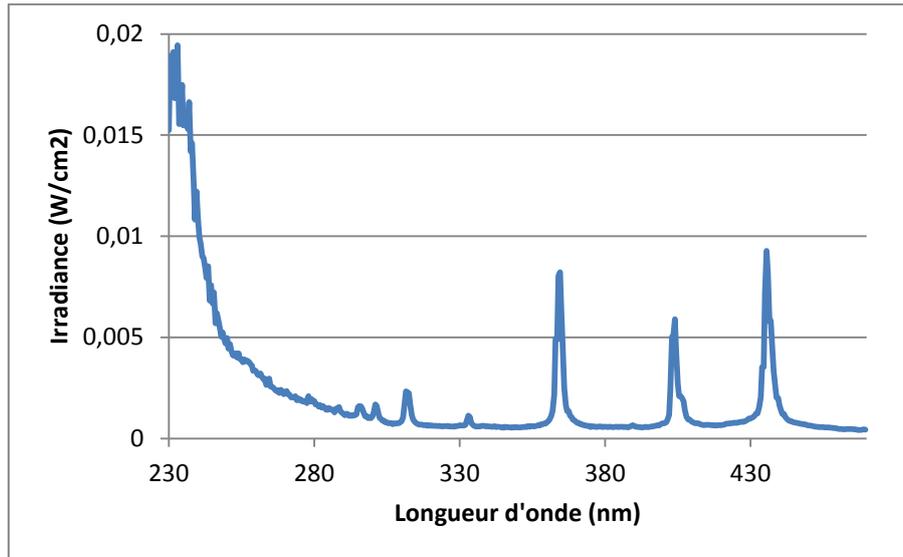


Figure 48 : Spectre de la lampe à micro-ondes (ampoule H) disponible sur le banc d'essai



Figure 49 : Les deux composants du Solascope : le boîtier Détecteur (a) et Analyseur (b)

Le Solascope 2000 se compose de 2 parties reliées entre elles. Un premier boîtier, avec la sonde optique, permet la mesure et affiche les valeurs d'intensité pour les zones de longueurs d'ondes choisies. Un second comprend le logiciel d'affichage des données et du spectre et permet leur transfert vers l'ordinateur. (Figure 49).

I.2.2. Limites

L'utilité de cet appareil est de mesurer le spectre d'émission de la source UV. Notre objectif est de vérifier la stabilité du rayonnement au cours du temps, et notamment au cours d'une journée entière d'essai. La mesure faite par le spectroradiomètre doit donc être stable au cours du temps. Mais tout comme le radiomètre il affiche une valeur de température qui va évoluer au fil du temps et des mesures. Cette augmentation de température entraîne une diminution de la puissance sur tout le spectre. Cela vient aussi du fait de la configuration du banc d'essai qui ne permet pas de sortir l'appareil entre deux mesures, sans éteindre la lampe. Il doit donc rester dans le banc d'essai, la sonde UV maintenue sous la lampe pendant toute la durée de l'essai.

En seulement 12 minutes de mesures la puissance tend vers 0. (Figure 50) Avec une protection thermique, la diminution apparaît toujours, mais est bien moindre. (Figure 51)

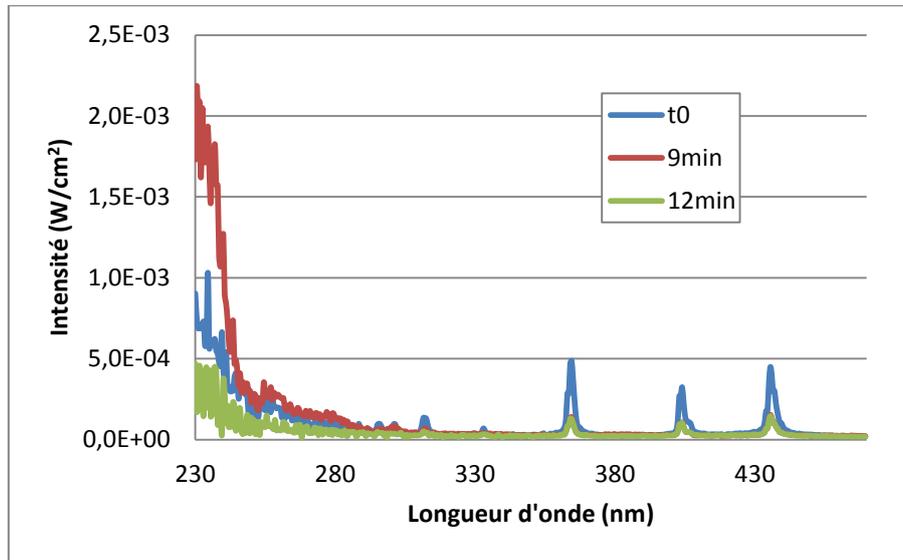


Figure 50 : Evolution du spectre d'émission (ampoule H) mesuré par le spectroradiomètre en fonction du temps

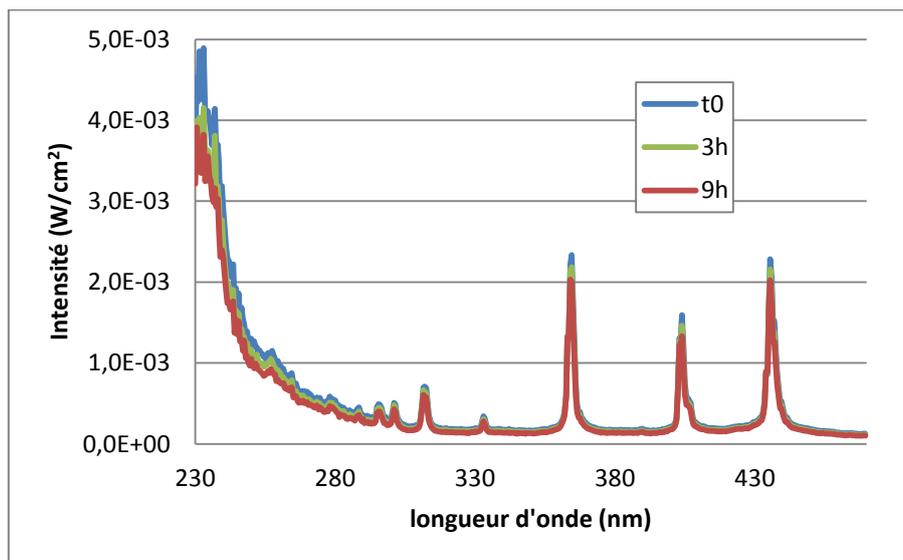


Figure 51 : Evolution du spectre d'émission (ampoule H) mesuré par le spectroradiomètre avec une protection thermique en fonction du temps

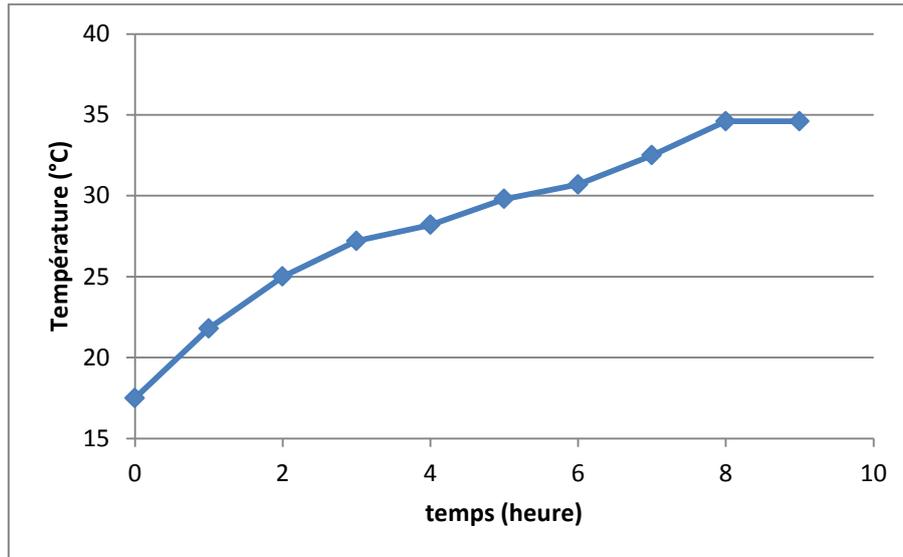


Figure 52 : Température donnée par le spectroradiomètre (protégé thermiquement) en fonction du temps

Une modification a été apportée au banc d'essai permettant d'entrer et de sortir l'appareil en gardant la lampe en fonctionnement. Il est donc possible de réaliser les mesures en laissant refroidir le spectroradiomètre entre chaque mesure.

II. Rayonnement thermique

Afin de visualiser les changements de température d'une pièce lors de son passage sous la source UV, une caméra infrarouge est placée à l'extérieur du banc d'essai, perpendiculairement au sens de défilement du convoyeur et pointe en direction de la plaque. L'observation se fait donc de profil et permet de noter les différences de température (Figure 53).

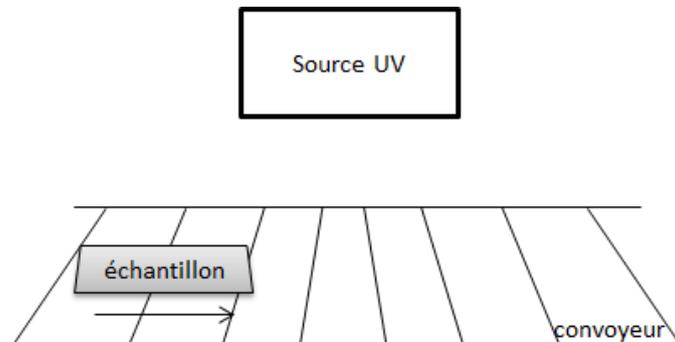


Figure 53 : Schéma de la prise de vue par la caméra thermique

Il s'agit d'une caméra infrarouge à 120Hz, Optris® PI160 48T (objectif à grand angle). Sa gamme de température est très étendue : de -20°C à 900°C. Elle présente une sensibilité thermique de 100mK et une précision de $\pm 2\%$. Le raccordement à l'ordinateur permet la visualisation de la capture en temps réel mais aussi l'enregistrement et l'extraction des séquences.

Un exemple d'images montre l'élévation de température de l'échantillon lorsqu'il est exposé directement à la source UV (Figure 54 (a)). Le simple fait que la source soit en fonctionnement entraîne des zones d'échauffement sur le convoyeur (Figure 54 (b))

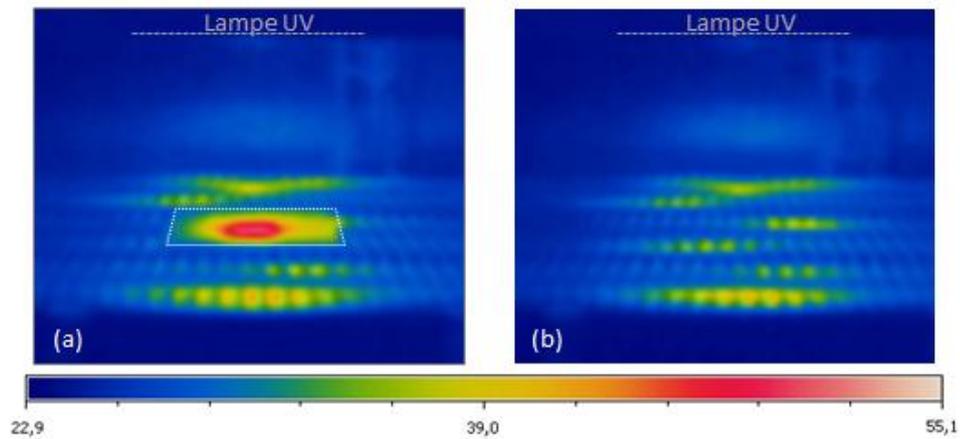


Figure 54 : Capture d'image thermique d'une plaque en polycarbonate sous la lampe UV (a) et du convoyeur sans plaque (b)

III. Conclusion

Les appareils de mesure du rayonnement UV doivent être utilisés selon un certain mode opératoire, qui diffère d'un appareil à l'autre. Il est donc très important de préciser les paramètres de mesures, comme la vitesse d'échantillonnage, qui fait varier les valeurs de dose UV et de pic d'irradiance, et les plages de longueurs d'ondes mesurées. Ils sont très sensibles à la température. Les valeurs de rayonnement UV affichées par le radiomètre peuvent diminuer jusqu'à 6% pour la dose UV et 12% pour le pic d'irradiance en seulement 6° d'écart. Il est donc nécessaire de le laisser refroidir entre chaque mesure afin d'assurer la reproductibilité des mesures.

Chapitre 6. Caractérisation du vernis et du support

Notre objectif étant d'étudier l'impact des conditions de réticulation et d'application sur les propriétés du vernis, il est nécessaire de déterminer par quelles méthodes il sera caractérisé. Tout d'abord, le premier paragraphe s'intéressera à caractériser le vernis réticulé et notamment son taux de conversion. Notre objectif étant notamment d'étudier l'adhérence de notre système, le deuxième paragraphe présentera le test effectué pour évaluer la qualité du mouillage du vernis UV sur le polycarbonate, ainsi que les techniques développées pour caractériser l'adhérence (par microscratch test), et l'interphase. Il présentera également l'étude des contraintes qu'il peut y avoir au sein du polycarbonate une fois revêtu. En effet, lors de l'injection des plaques, des contraintes peuvent se créer au sein du support et provoquer des fissurations spontanées au cours du temps. C'est le phénomène de stress-cracking. Ce phénomène est accéléré par la présence de composés chimiques tels que les solvants [53] ou le vernis dans notre cas.

I. Vernis réticulé

L'un de nos objectifs est d'étudier le vernis dans son état final, c'est-à-dire réticulé. Deux paramètres ont été étudiés, la réticulation et le comportement mécanique.

I.1. Taux de conversion

La technique que nous utilisons est répandue dans le domaine des produits photo-réticulables. [52], [54]. Elle consiste à étudier l'évolution de bandes caractéristiques afin de rendre compte du taux de conversion. Dans le cas de produit à base d'acrylates, trois bandes ont été mises en évidence (voir Chapitre 4, paragraphe I.2.3.). En ce qui nous concerne, nous nous limiterons à la bande à 810cm^{-1} . En effet, la mesure de son aire est la plus aisée. Une bande de référence à 1720cm^{-1} (liaison C=O) est prise en compte dans le calcul afin de s'affranchir de l'impact de l'épaisseur.

Le calcul du taux de conversion est possible en comparant l'aire des pics du vernis non réticulé (à l'état liquide) à celles du film réticulé (Équation 9).

$$100 - \left(\left[\frac{A_{810\text{cm}^{-1}}}{A_{1720\text{cm}^{-1}}} \right]_{\text{film}} \times \left[\frac{A_{1720\text{cm}^{-1}}}{A_{810\text{cm}^{-1}}} \right]_{\text{verniss liquide}} \right) \times 100 \quad \text{Équation 9}$$

Une étude a montré qu'il y avait une différence d'absorption du rayonnement entre les deux extrémités du film (en surface et à l'interface film-support), décrite par la loi de Beer-Lambert [2]. C'est pourquoi, l'application est réalisée sur verre afin de décoller le film et de réaliser une mesure sur chaque face : à l'interface air-film et film-support. Ainsi on a une idée du gradient de réticulation dans l'épaisseur du revêtement. Le verre peut avoir une influence sur la réticulation puisqu'il peut absorber le rayonnement UV mais comme il s'agit d'un test comparatif, cette influence ne sera pas prise en compte. Il est nécessaire de déposer une forte épaisseur pour faciliter le décollage, et récupérer des morceaux de films suffisamment résistants pour la mesure. Ainsi, le vernis est appliqué au handcoater de $200\mu\text{m}$ sur plaque de verre ($100*100*2\text{mm}$) puis analysé 24h après. Une seule application pour chaque échantillon est réalisée, mais plusieurs mesures sont effectuées sur une même plaque. Avant chaque mesure par IRTF-ATR, l'épaisseur du film est mesurée à l'aide d'un micromètre et gardée constante entre chaque échantillon. Elle est d'environ $150\mu\text{m}$.

Pour des systèmes acrylates, le taux de conversion est supérieur à 80% mais n'atteint pas les 100% car il y a un phénomène de vitrification mis en évidence par Schwalm et HaüBling [55] qui empêche une diffusion complète de la réaction dans l'ensemble du matériau.

1.2. Comportement mécanique

L'analyse mécanique dynamique, appelée DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) est un outil qui permet, notamment, de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) du revêtement de façon plus précise que par calorimétrie différentielle à balayage (DSC- *Differential Scanning Calorimetry*). Elle est utilisée pour la caractérisation des propriétés mécaniques des polymères.

Il s'agit d'appliquer une déformation en oscillation sinusoïdale (déplacement très faible) et de mesurer la contrainte résultante et les paramètres suivants (grandeurs physiques des matériaux polymères) avec précision :

- le module de stockage E' , équivaut à la rigidité du matériau et à la composante élastique du matériau
- le module de perte E'' , correspond à l'énergie dissipée pendant le cycle d'analyse et à la composante visqueuse
- le facteur de perte $\tan \delta$, est le rapport du module de perte sur le module de stockage

Il est ensuite possible de remonter à la T_g en prenant la température au point maximum du pic de $\tan \delta$. Le nombre de pics ainsi que leur largeur donne une information sur l'homogénéité du réseau. Plus il y a de pics et/ou plus un pic est large plus le réseau formé est inhomogène. [56]

Ces grandeurs varient avec le type de déformation, la fréquence d'oscillation et la température de travail. Ces paramètres seront donc fixés pour l'étude.

Il existe plusieurs modes de déformation dont le choix dépend de la nature du matériau. Dans notre cas, il s'agit d'étudier le film libre réticulé. Sa nature très cassante nous impose de choisir un appareil spécial avec un module de déformation en tension, le film à l'horizontale repose sur le module. Cela permet de ne pas le casser dès sa mise en place, comme c'est le cas pour un module vertical.

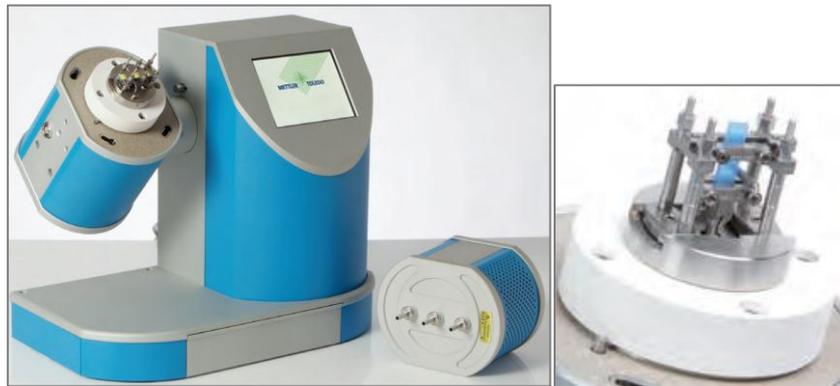


Figure 55 : Photos du DMA Triton

Triton Technology DMA (TTDMA) : Mettler Toledo ; Géométrie en tension

Fréquence 1Hz ; Déformation 0,1% ; Longueur entre mors 2,5mm ; une seule montée en température de -50°C à 300°C (3°C/min)

Nous utiliserons les films libres réalisés pour la mesure du taux de conversion pour réaliser l'analyse par DMA. Pour le calcul des valeurs par le logiciel, il faut rentrer l'épaisseur réelle ainsi que la largeur du film (dont les bords doivent être parallèles).

II. Support et adhérence du vernis sur le support

II.1. Mouillage du polycarbonate par le vernis UV

L'étude de l'adhésion est très importante, c'est pourquoi l'analyse du mouillage du support par le vernis a été réalisée. Il s'agit d'une mesure de l'angle de contact entre les deux matériaux à température ambiante, à l'aide du Digidrop (GBX Instruments) et par la méthode de la goutte posée [50]. Cette méthode permet également de remonter au travail d'adhésion (travail nécessaire pour séparer le liquide du solide) et au coefficient d'étalement :

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad \text{Équation 10}$$

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad \text{Équation 11}$$

Un coefficient négatif correspond à un mouillage partiel car la tension interfaciale solide/vapeur est favorisée. S'il est égal à zéro, cette interface est défavorisée par rapport à celle du liquide, le mouillage est alors complet.

II.2. Microscratch test

La méthode de caractérisation de la résistance à la rayure s'appuie sur la mesure par scratch test. Cet appareil développé par CSM Instruments, et présenté brièvement dans le chapitre 3-paragraphe III, est utilisé pour étudier les propriétés mécaniques de revêtement comme la déformation, la résistance à la rayure et l'adhérence. Dans notre cas, il s'agit d'étudier le vernis sur le polycarbonate. Cela permet de l'étudier dans son état final proche de son utilisation en industrie. Les applications sont réalisées à l'aide d'un handcoater à 12µm, qui est l'épaisseur cible des industriels. Elle est vérifiée qu'après le test de micro-rayure pour ne pas fausser les résultats. En effet, la méthode de vérification consiste à réaliser des coupes microtomiques transversales au niveau de la rayure et de mesurer au MEB l'épaisseur.

Le principe est de réaliser une rayure à l'aide d'une pointe sur un échantillon en déplacement (Figure 56). La pointe, généralement en diamant et sphéroconique, vient rayer la surface de l'échantillon sous une charge constante ou progressive. La charge sous laquelle apparaît les premières craquelures ou délaminations, appelée charge critique (*Lc-Critical Load*) permet de remonter au travail d'adhésion. Cette charge critique est déterminée soit optiquement soit par différents capteurs (émission acoustique, friction, profondeur de pénétration).

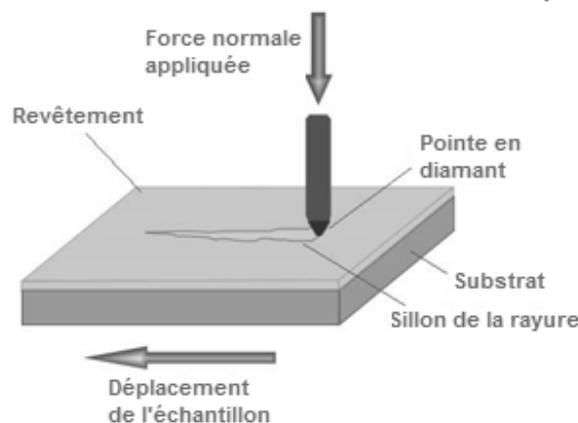


Figure 56 : Schéma d'une mesure par scratch test

L'appareil utilisé dans notre cas est un microscratch test qui possède une gamme de force de 30mN à 30N. De nombreux paramètres peuvent influencer les résultats, comme la géométrie et la taille de la pointe, la vitesse de rayure, la longueur de la rayure et la gamme de force appliquée [57]. Nous nous sommes limités à une seule configuration de paramètres (Tableau 11), qui entraîne une pénétration de l'indenteur jusqu'à 80µm dans le système (vernis+polycarbonate). Ces paramètres ont été choisis de sorte que les craquelures apparaissent au milieu de la rayure et soient ainsi plus facilement mesurables. Pour une épaisseur de vernis de 12 µm, l'interface revêtement/support est sollicitée aux alentours de 1N.

Force	Progressive
Charge initiale	0,03 N
Charge finale	10 N
Vitesse de charge	19,99 N/min
Charge de balayage :	0,03 N
Longueur	4 mm
Vitesse	8,02 mm/min
Angle du cône	120°
Rayon de la pointe	100µm

Tableau 11 : Paramètres définis pour les essais par microscratch

Afin d'obtenir le maximum d'informations, chaque rayure est précédée d'un Pre-scan, afin d'évaluer le profil de la surface. Elle est également suivie d'un Post-scan, pour cette fois déterminer le profil de l'endommagement. Ces deux passages, effectués à très faible force (0,03N), en complément des valeurs de profondeur de pénétration pendant la rayure, permettent de remonter aux composantes plastique et élastique du matériau comme le montre la Figure 57 .

L'échantillon doit être maintenu entre deux mors pendant l'essai. Notre plaque n'étant pas adaptée, il est collé sur un support métallique, lequel est maintenu entre les mors. Chaque échantillon subit plusieurs séries de micro-rayures afin de tester différentes zones de l'application et d'assurer la reproductibilité. Il existe donc autant de panoramas que de rayures. Les images présentées sont sélectionnées pour représenter au mieux la moyenne de toutes les mesures. Les charges critiques affichées sont par contre les moyennes réelles. Il peut y avoir un léger décalage entre l'image et la charge critique affichée.

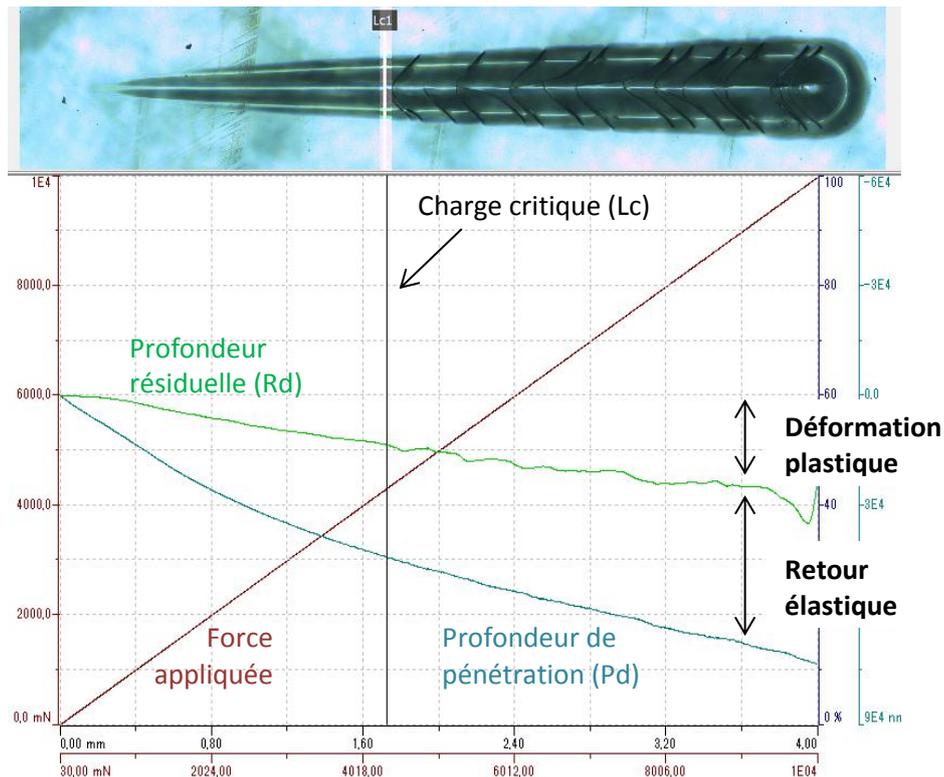


Figure 57 : Exemple de résultats obtenus par microscratch avec pre-scan et post-scan

La recouvrance élastique, trouvée par Koch [58], est calculée de cette façon :

$$\frac{Pd - Rd}{Rd} \times 100\% \quad \text{Équation 12}$$

II.3. Contraintes dans le polycarbonate

Lors de l'injection de pièces plastiques, le matériau est chauffé pour être déformé puis refroidi pour adopter la forme du moule. Cette déformation fragilise les matériaux viscoélastiques qui en conservent la mémoire. La photoélasticimétrie permet d'observer les contraintes créées, et de les caractériser dans les chapitres suivants.

Le principe de la photoélasticimétrie est de mesurer la déformation d'un matériau par la modification de ses propriétés optiques. Cela passe par l'utilisation d'une lumière polarisée, qui va révéler l'indice de réfraction du matériau, en fonction de l'orientation de la lumière. Il y a alors apparition de couleurs, et l'échelle de Newton permet de déterminer l'ordre de biréfringence (Figure 58) Chaque ordre étant séparé par la raie de couleur violette. Moins il y a de raies de couleurs, moins il y a de contraintes.

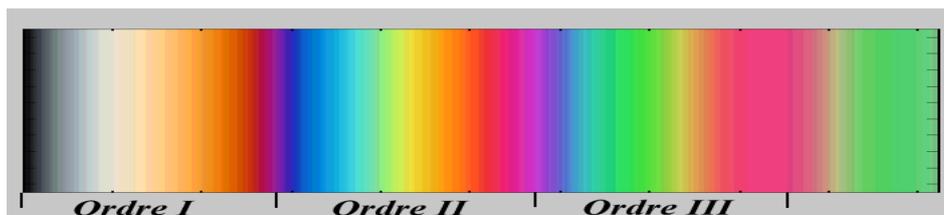


Figure 58 : Echelle de Newton

La biréfringence caractérise les polymères auxquels une contrainte a été appliquée. En effet, au départ sous forme de pelote et donc composée de plusieurs indices de réfraction, le polymère va s'étirer dans une direction sous l'action d'une contrainte. La lumière polarisée va ainsi rencontrer préférentiellement un seul indice de réfraction, et donc devenir biréfringent.

La théorie de la photoélasticimétrie n'est valide que dans la limite élastique et ne s'applique donc qu'à de faibles déformations. Cette loi spécifie qu'il existe une relation entre la contrainte (force par unité de surface), et la déformation :

$$\sigma_y = \lambda \varepsilon_u \delta_y + 2\mu \varepsilon_y \quad \text{Équation 13}$$

Où σ est la contrainte, ε la déformation, λ et μ les coefficients de Lamé et δ le symbole de Kronecker.

Il existe une relation linéaire entre la déformation et la biréfringence :

$$\frac{\Delta\lambda}{e} = C (\varepsilon_x - \varepsilon_y) \quad \text{Équation 14}$$

Où $\Delta\lambda$ est le décalage en longueur d'onde, e l'épaisseur du matériau, et C le coefficient photoélastique spécifique à chaque matériau. La valeur de $\Delta\lambda$ est déduite de l'ordre de biréfringence donné par l'échelle de Newton, sachant que chaque ordre est délimité par une couleur violette, est qu'entre deux ordres $\Delta\lambda=287,5\text{nm}$. Dans la plus part des cas, par simplification, on utilise la relation :

$$\frac{\Delta\lambda}{e} = C (\sigma_x - \sigma_y) \quad \text{Équation 15}$$

Le montage utilisé pour visualiser les contraintes est en transmission, et est celui couramment utilisé dans la plasturgie. L'objet à étudier est placé entre deux polariseurs circulaires. Le plus proche de l'observateur est appelée analyseur car selon son inclinaison, on peut trouver l'orientation des contraintes dans le matériau. (Figure 59)

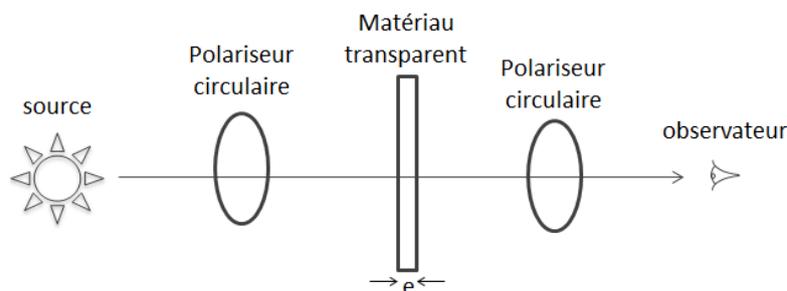


Figure 59 : Montage de photoélasticimétrie en transmission

III. Conclusion

Nous avons ainsi défini les méthodes de caractérisation du système polycarbonate revêtu, ainsi que du vernis et du polycarbonate pris séparément.

Le taux de conversion du vernis est mesuré par analyse du spectre IRTF du film libre de $150\mu\text{m}$ (en surface et à l'interface), en se basant sur les bandes caractéristiques des acrylates. L'étude par microscratch test du vernis sur PC, permet de remonter au comportement mécanique ainsi qu'au travail d'adhésion du système, qui est complété par la mesure du mouillage (par la méthode de la goutte posée). La visualisation des contraintes internes du polycarbonate est possible par photoélasticimétrie en transmission.

Partie C : Paramètres influençant le rayonnement UV et les propriétés du vernis

La réticulation UV dépend du rayonnement, de son énergie et de son intensité. Sa caractérisation à l'aide de radiomètre et spectroradiomètre est donc très importante afin de déterminer son impact sur les propriétés du vernis. Ces appareils de mesure du rayonnement UV, décrits dans le chapitre 4, peuvent être limités dans leur utilisation du fait de leur encombrement. Dans le cadre de notre travail, ils représentent nos principaux outils de suivi du rayonnement UV, c'est pourquoi il est important de les caractériser afin d'assurer la reproductibilité des mesures. Ensuite l'étude du comportement du rayonnement en fonction des différents paramètres de réglages sera possible. C'est ce que décrira le chapitre 7.

Le chapitre 8 présentera les principaux résultats de l'étude de l'interaction des conditions de réticulation et d'application avec les propriétés du vernis. Puis le bilan des résultats est présenté dans le chapitre 9.

Chapitre 7. Influence des réglages du banc d'essai sur le rayonnement UV

Plusieurs paramètres permettent de modifier le rayonnement UV, et notamment son spectre, son énergie, son irradiance ou la répartition de ses rayons. Il est possible de changer le type de l'ampoule, de faire varier la vitesse de défilement, la distance entre la lampe et le tapis, et la focalisation du rayonnement. L'impact de ces paramètres sur les valeurs de dose UV et de pic d'irradiance sera présenté dans le deuxième paragraphe.

I. Type d'ampoule

Il est possible de changer l'ampoule de la lampe à micro-onde disponible sur le banc d'essai. Il y a quatre ampoules disponibles : une au Mercure (H), une dopé Fer (D), une dopé Gallium (V) et une dernière au mercure « améliorée » (H+). La mesure par spectroradiomètre permet de montrer la différence de leur spectre (Figure 60 & Figure 61). Le spectre du mercure (H) montre une bande des UV C très intense et seulement 2 pics dans les autres bandes. Elle est donc préconisée pour le séchage en surface. L'ampoule dopé au Gallium (V) présente deux pics intenses dans la zone des UV A et V, c'est-à-dire qu'elle permet une réticulation en profondeur. L'ampoule D (Fer) présente elle une intensité plus uniforme sur les bandes UV A et V mais également une bande UV C légèrement plus intense. Elle permet donc une réticulation en surface et à cœur. Le spectre de l'ampoule H+ est identique à celui de l'ampoule H, avec seulement une bande UV C moins intense.

Pour la suite des essais, nous utiliserons l'ampoule H comme seul moyen de réticulation.

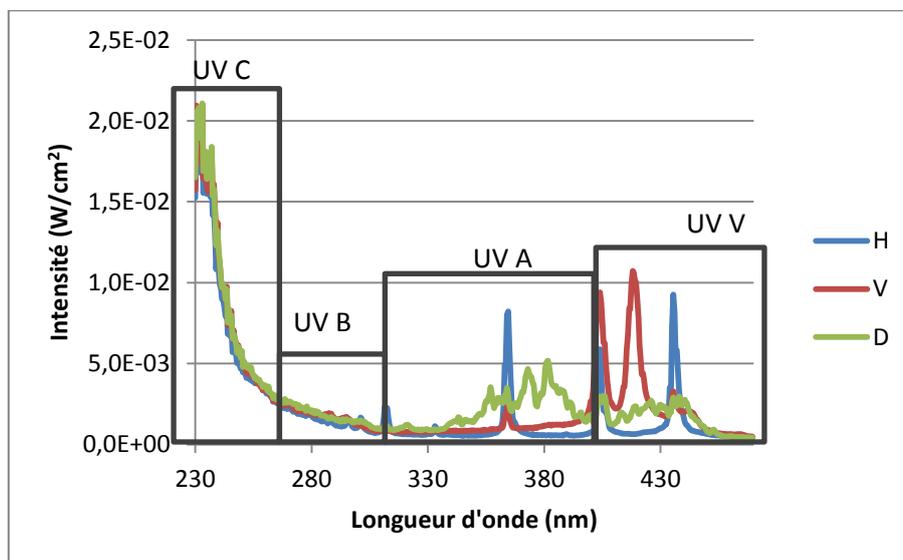


Figure 60 : Spectres d'émission des ampoules H, D et V

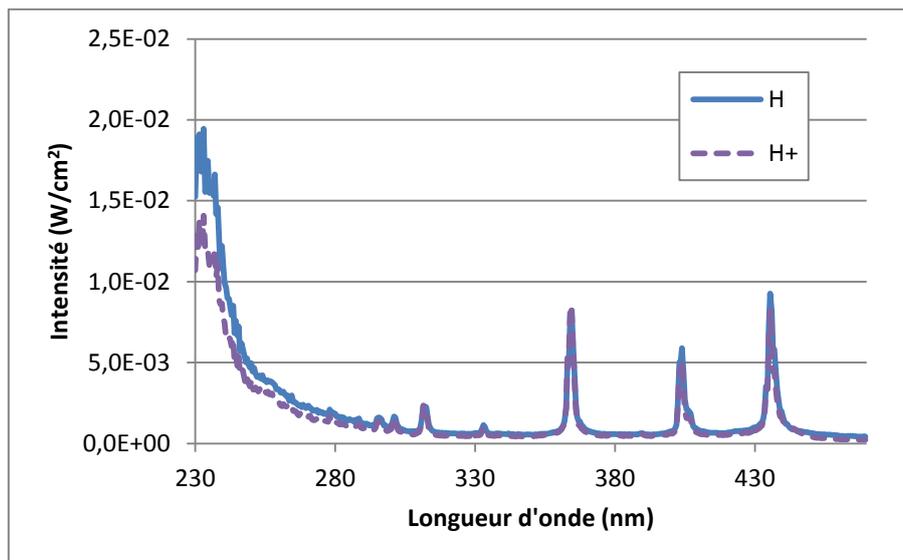


Figure 61 : Spectres d'émission des ampoules H et H+

II. Durée d'utilisation et temps de chauffe

Il s'agit maintenant de vérifier la stabilité du spectre de la lampe et des valeurs d'énergie et d'intensité UV, au cours du temps. Pour cela nous avons mesuré toutes les heures le spectre de la lampe (ampoule H) en fonctionnement pendant une journée (Figure 62). Il y a toujours une légère diminution surtout au niveau des UV C. Lors de campagnes d'essais sur toute une journée il est donc préférable de vérifier le rayonnement UV.

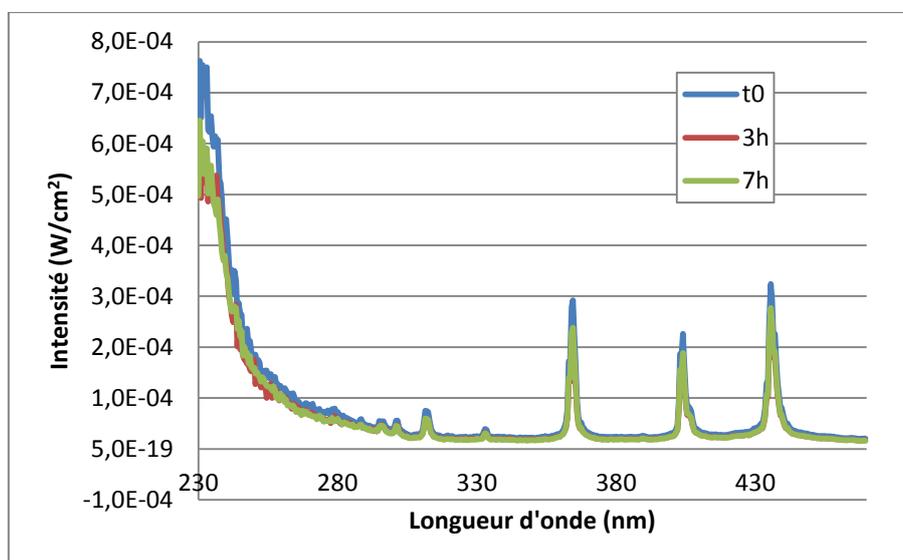


Figure 62 : Evolution du spectre de la lampe UV au cours d'une journée

Lors des essais présentés dans cette partie, la lampe n'était pas en fonctionnement continu. Elle était allumée le temps de la mesure puis éteinte en attendant la suivante. Une analyse de l'évolution du rayonnement UV, mesuré par le radiomètre, à divers temps de fonctionnement nous a permis déterminer le temps d'allumage de la lampe, au bout duquel la mesure pouvait être faite pour assurer une certaine reproductibilité. Les mesures ont été faites avec une vitesse de défilement de 5,94 m/min, sous une lampe (ampoule H) en position défocalisée et à une distance de 14,7 cm.

Cette analyse montre que les valeurs de dose UV et de pic d'irradiance diminuent et se stabilisent quand la lampe reste allumée plus longtemps avant la mesure (Figure 63). Il faut un minimum de deux minutes de temps d'allumage avant de réaliser la mesure du rayonnement, afin que l'incertitude de $\pm 10\%$ couvre la diminution du pic d'irradiance.

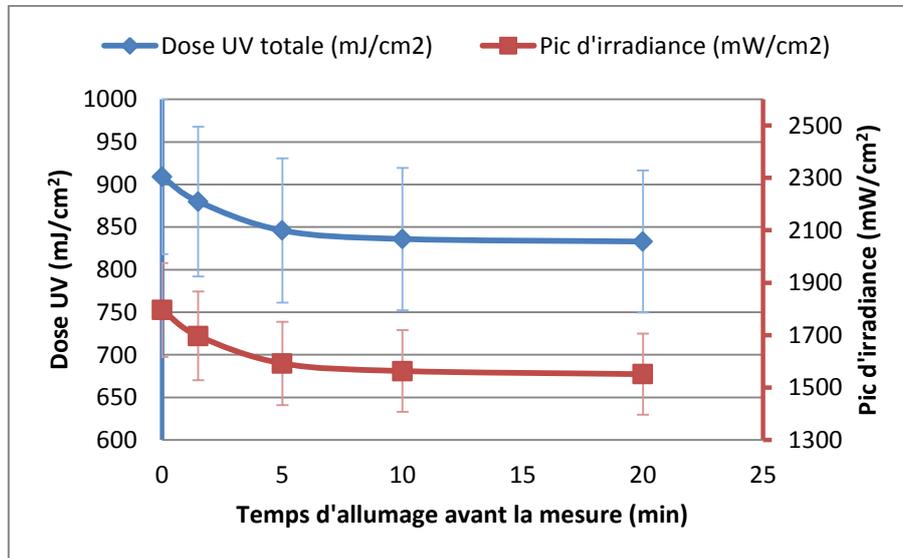


Figure 63 : Evolution du rayonnement UV selon le temps de fonctionnement de la lampe avant la mesure (barres d'incertitudes de 10%)

III. Vitesse de défilement

Comme il a été montré brièvement dans le chapitre 5 paragraphe I.1.2, le pic d'irradiance est indépendant du temps d'exposition alors que la dose UV varie linéairement avec celui-ci. Il est cependant plus commun et facile de connaître la vitesse de défilement plutôt que le temps d'exposition. En effet c'est un paramètre réglable sur tous les convoyeurs. La vitesse étant l'inverse du temps, l'énergie suit un comportement hyperbolique en fonction de la vitesse de défilement, c'est-à-dire :

$$E_x = \frac{a}{V_x} \text{ et } E_0 = \frac{a}{V_0} \Leftrightarrow a = E_0 \cdot V_0 \text{ d'où } E_x = E_0 \cdot \frac{V_0}{V_x}$$

- Avec E_x : énergie (dose UV) à calculer
- V_x : vitesse de défilement
- E_0 : énergie pour une vitesse très faible
- V_0 : vitesse minimum

Il est donc possible de calculer l'énergie pour une vitesse donnée, à partir de celle mesurée à vitesse minimum. C'est en effet la plus précise car le radiomètre reste le plus longtemps irradié et a donc plus de chance de mesurer la valeur la plus juste de la dose UV. Quelques points expérimentaux ont permis de vérifier la relation (Figure 64).

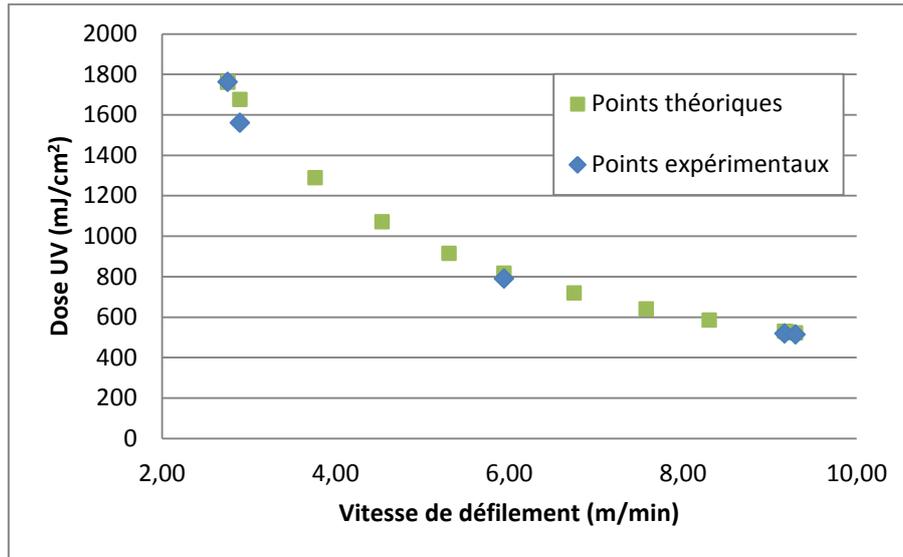


Figure 64 : Variation hyperbolique de la dose UV en fonction de la vitesse de défilement

IV. Distance lampe-tapis

De manière générale le rayonnement UV se comporte de la même façon que le rayonnement visible. Théoriquement une source ponctuelle voit son rayonnement diminuer avec le carré de la distance (Figure 65).

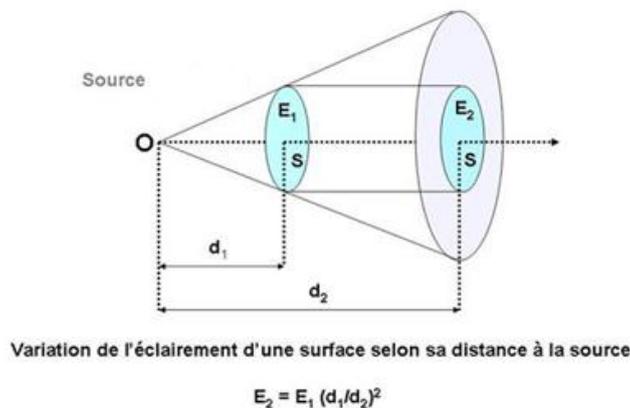


Figure 65 : Schéma de l'évolution du rayonnement d'une source ponctuelle en fonction de la distance Source [59]

Ceci n'est pas le cas de notre source UV, car il s'agit d'une ampoule d'une certaine longueur, elle n'est donc pas ponctuelle. De plus du fait de la présence du réflecteur, le rayonnement global émis par notre source correspond à la somme de ceux réfléchis et émis directement. Nous avons cherché à établir la relation qui existe entre la dose UV, le pic d'irradiance et la distance à la source. Pour cela nous avons fait des mesures du rayonnement à différentes distances, en plaçant le radiomètre immobile pendant 40s sous la lampe (focalisée). Les distances sont supérieures à 53,3 mm (distance focale) car en dessous il y a un risque d'endommagement du radiomètre et ce ne sera pas représentatif de l'utilisation en industrie.

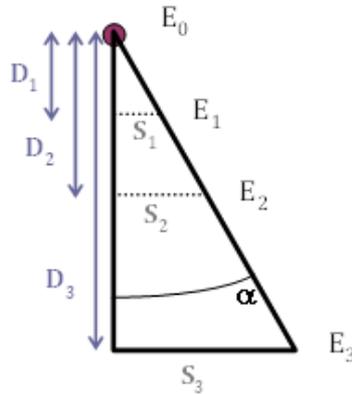


Figure 66 : Schéma de la variation du rayonnement UV en fonction de la distance

$$E = \frac{E_0}{S} = \frac{E_0}{D \cdot \tan \alpha} \leftrightarrow E = \frac{E_0}{\tan \alpha} \times \frac{1}{D}$$

Le point d'énergie E_0 représente la source réelle, c'est-à-dire l'ampoule. Cette énergie n'est pas mesurable. La valeur s'en approchant le plus est celle au point focal. Il y a donc une correction à appliquer sur la valeur de D . On aura ainsi :

$$E = C \times \frac{1}{D + x} \text{ avec } C = \frac{E_0}{\tan \alpha} = \text{constante}$$

Par tâtonnement on cherche la valeur de x pour laquelle la constante C est calculée avec le moins d'incertitude, à partir des valeurs du rayonnement UV mesurées (calculs en annexe B)

Ainsi on trouve :

$$E = (1,7 \times 10^5) \times \frac{1}{D - 2} \text{ et } I = (1,4 \times 10^4) \times \frac{1}{D - 2} \text{ avec } I = \text{pic d'irradiance}$$

L'allure des courbes expérimentales et théoriques sont les suivantes (Figure 67 & Figure 68)

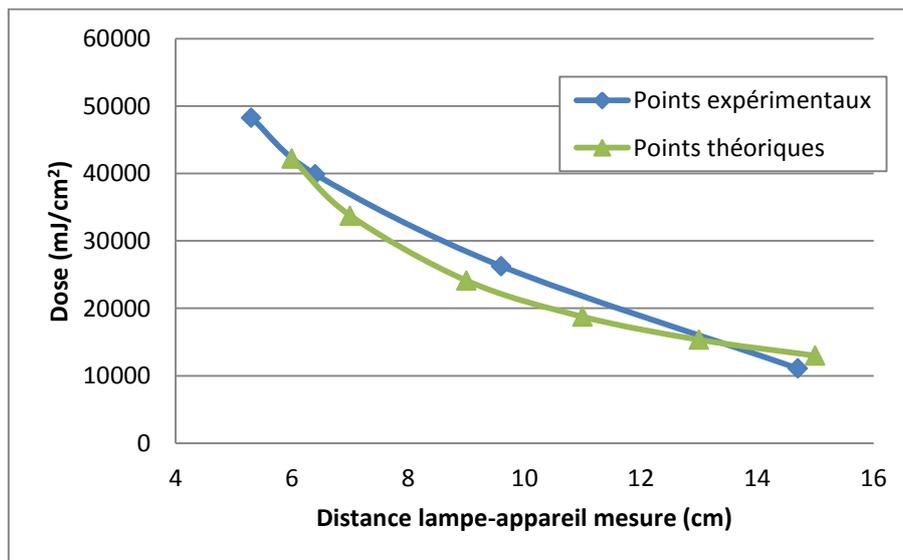


Figure 67 : Evolution de la dose UV en fonction de la distance à la lampe (focalisée)

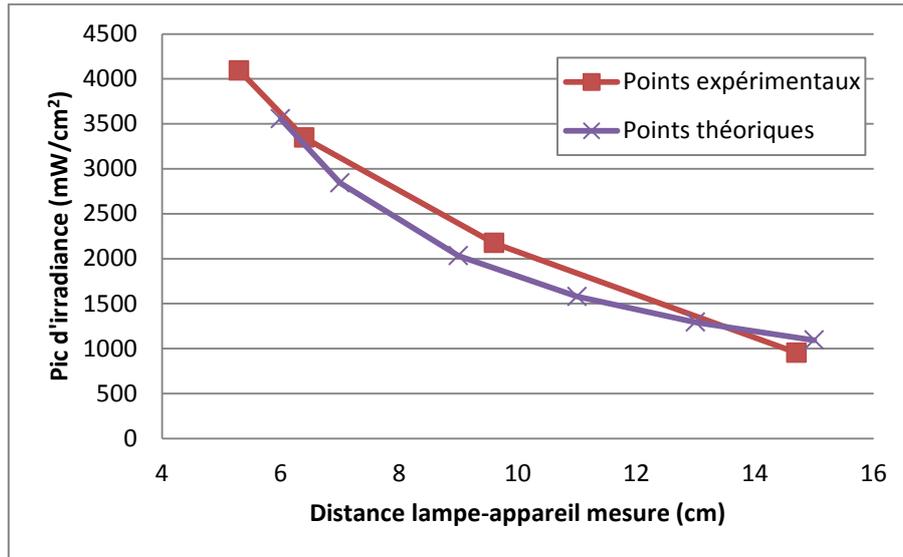


Figure 68 : Evolution du pic d'irradiance en fonction de la distance à la lampe (focalisée)

V. Focalisation du rayonnement

Lorsque l'on parle de focalisation du rayonnement, nous nous intéressons à l'influence de la position de l'ampoule (focalisée ou défocalisée). Lorsque l'on compare le comportement de la dose UV et du pic d'irradiance en fonction de la vitesse, de la distance pour une ampoule focalisée et défocalisée, on s'aperçoit que les variations sont du même type. Les valeurs sont simplement plus élevées pour une ampoule défocalisée (Figure 69).

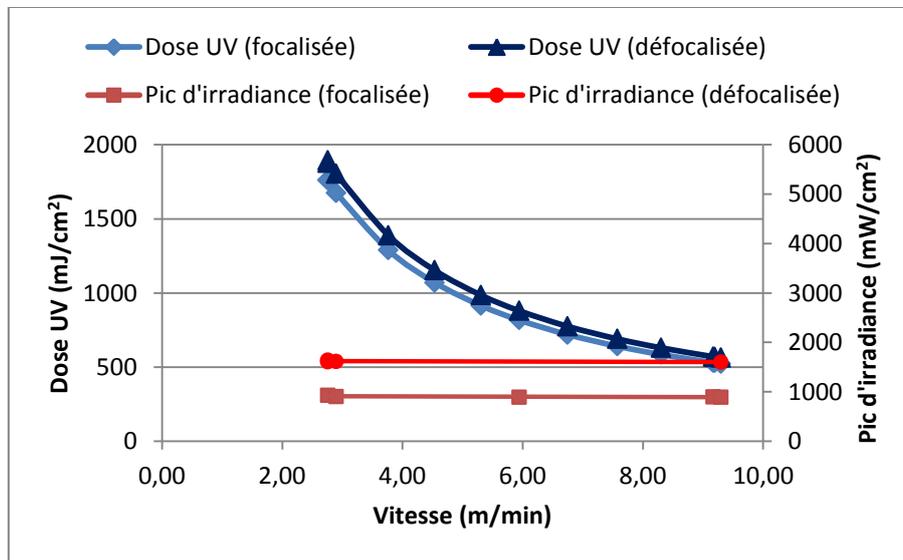


Figure 69 : Variation hyperbolique de la dose UV en fonction de la vitesse de défilement et linéaire pour le pic d'irradiance, pour une ampoule focalisée et défocalisée

En fonction de la distance les équations sont du même type mais différent au niveau de C et x : (calculs des paramètres dans l'annexe C)

Remarque : Les conditions de mesures du rayonnement en fonction de la distance pour l'ampoule défocalisée diffèrent de celles mesurées pour l'ampoule focalisée (paragraphe III). En effet, afin de ne pas endommager l'appareil et faussé les mesures, il a été placé pas directement sous la lampe et l'irradiation n'a duré que 20s. C'est pour cela que les valeurs semblent être du même ordre.

$$E = (2,6 \times 10^4) \times \frac{1}{D + 1,2} \text{ et } I = (1,5 \times 10^3) \times \frac{1}{D + 1,2} \text{ avec } I = \text{pic d'irradiance}$$

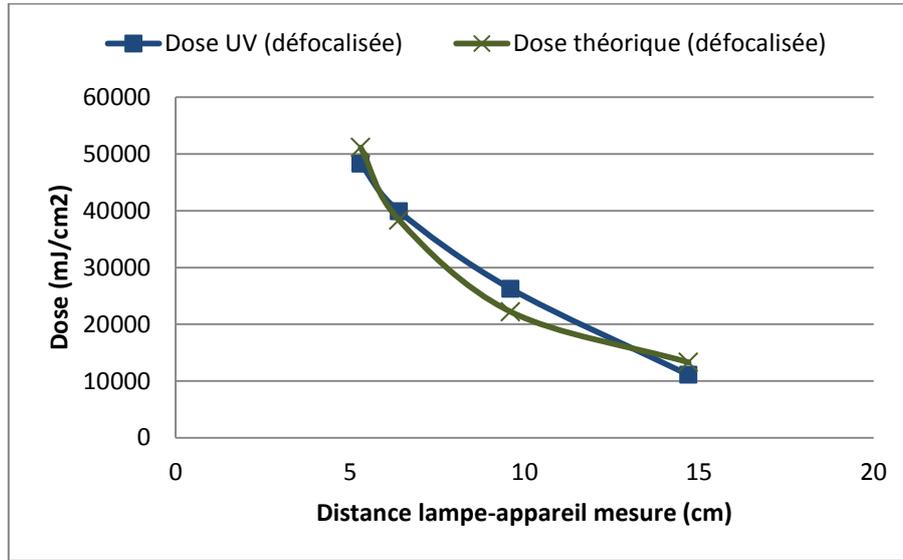


Figure 70 : Evolution de la dose UV en fonction de la distance à la lampe (défocalisée)

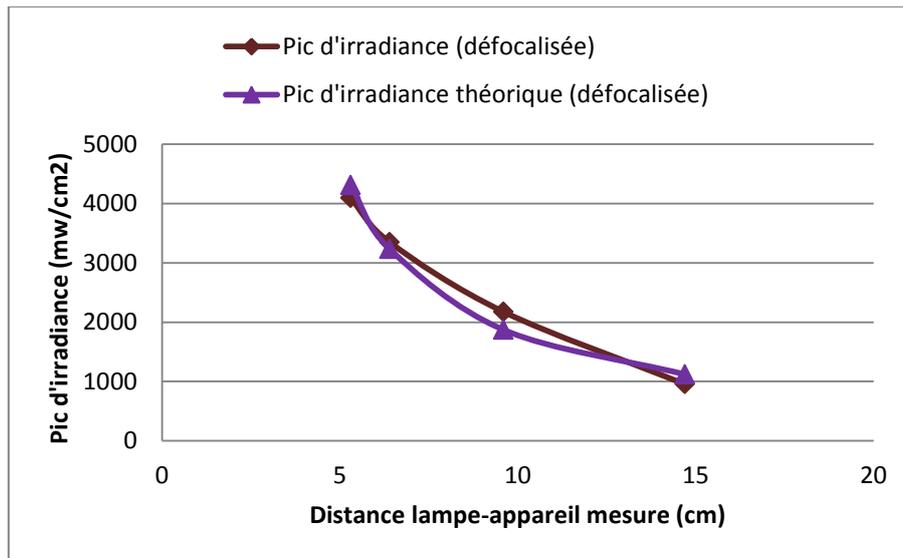


Figure 71 : Evolution du pic d'irradiance en fonction de la distance à la lampe (défocalisée)

VI. Homogénéité du faisceau

Ce paragraphe s'intéresse à la répartition du rayonnement UV selon si l'ampoule est focalisée ou défocalisée et selon la distance à la lampe. Nous nous sommes d'abord intéressés à la répartition selon l'axe de l'ampoule. En effet la forme de l'ampoule n'est pas régulière, elle affiche un rétrécissement en son centre, qui doit entraîner un rayonnement plus fort en cet endroit. Pour le vérifier nous avons fait une mesure de la dose UV et du pic d'irradiance sur une seule moitié de l'ampoule car elle est symétrique. Nous avons donc une évolution tous les centimètres à partir du centre de l'ampoule et jusqu'à dépasser le bord de la lampe (Figure 72). La mesure s'est faite sur une ampoule focalisée, à une distance de 14,7cm et une vitesse de 4,53 m/min.

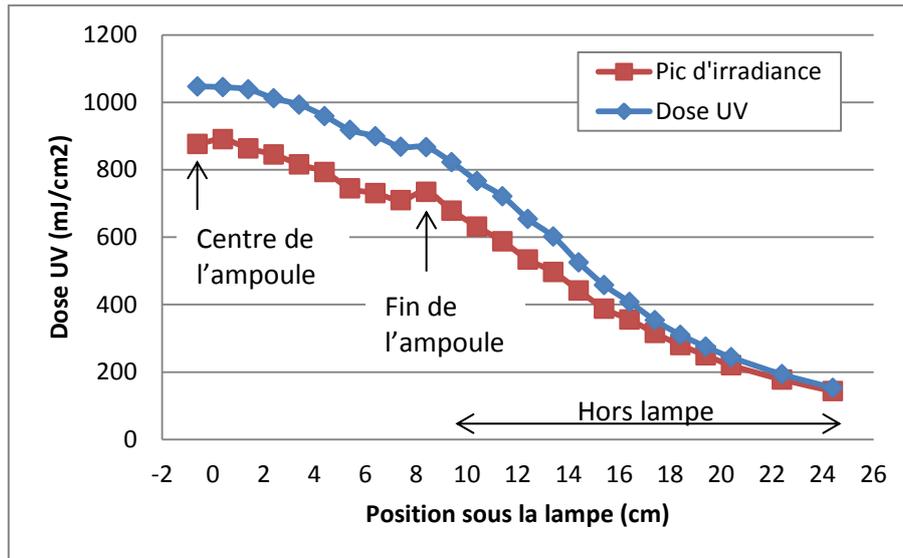


Figure 72 : Evolution du rayonnement UV sur la longueur de l'ampoule et au-delà de la lampe

Il y a donc bien un rayonnement maximum au niveau du centre de l'ampoule. Puis celui-ci décroît au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. Si l'on s'intéresse uniquement au rayonnement au niveau de l'ampoule on a une perte de 14% pour la dose UV et de 18% pour le pic d'irradiance.

Ensuite nous avons réalisé une mesure du rayonnement sur la largeur de l'ampoule et de la lampe, en notant l'influence de la distance et de la focalisation (Figure 73 & Figure 74). Les mesures UV ont été réalisées sous une irradiation de 40s pour l'ampoule focalisée, et 20s en défocalisée (afin de ne pas endommager le radiomètre) Plus on se rapproche de l'ampoule plus le rayonnement se rétrécit. De manière générale le faisceau est plus large pour l'ampoule focalisée, c'est également ce que montrent les valeurs des largeurs des pics à mi-hauteur (Tableau 12). Le rayonnement est d'environ 11cm de large à 14,7 cm de distance pour se rétrécir à 6cm à 9,6 cm dans le cas d'une ampoule focalisée. Par contre une ampoule défocalisée voit son rayonnement passer de 6,7 cm à 4,7cm entre 14,7 cm et 9,6 cm de distance à la lampe. La réduction est beaucoup plus faible pour l'ampoule défocalisée. C'est pourquoi on utilise cette position afin d'avoir un rayonnement indépendant de la distance. Ici il n'est pas complètement indépendant mais l'est beaucoup moins que le faisceau d'une ampoule focalisée.

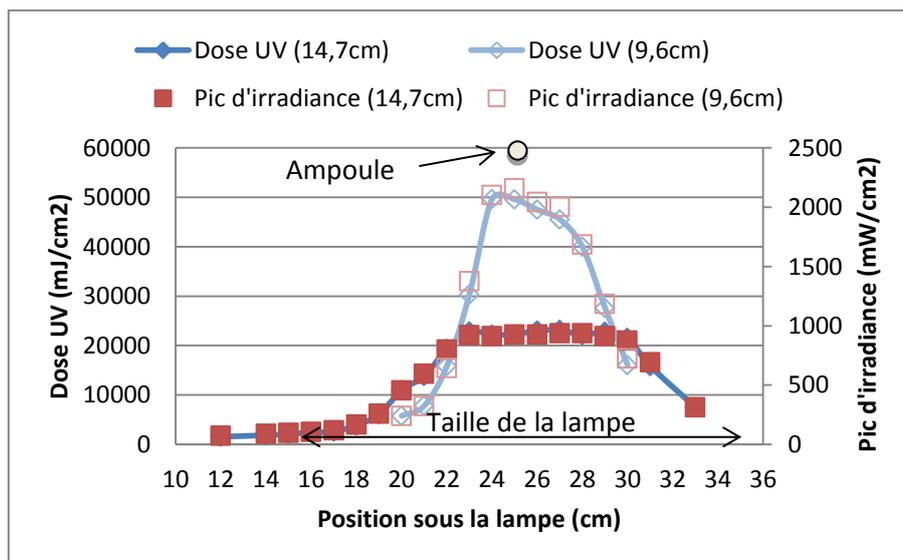


Figure 73 : Répartition du rayonnement sur la largeur de l'ampoule focalisée et au-delà, à deux distances (mesures UV pendant 40s)

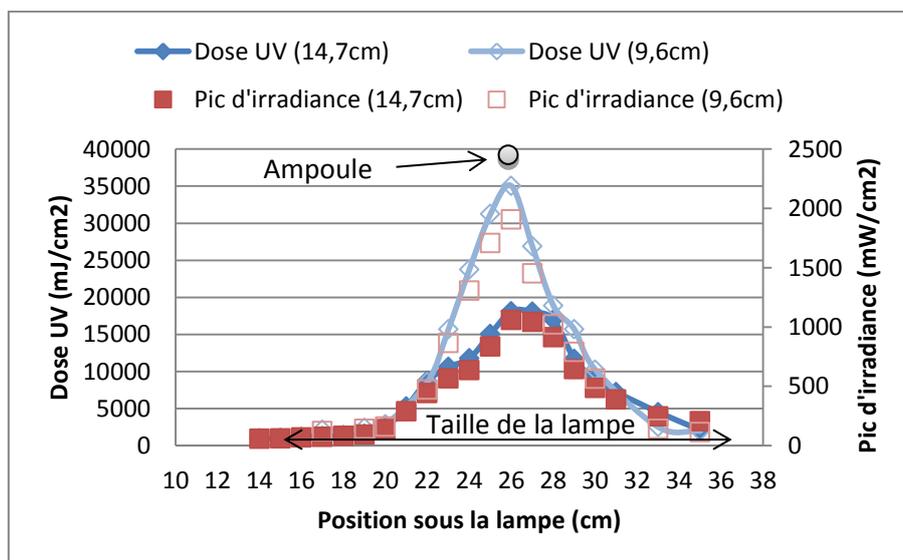


Figure 74 : Répartition du rayonnement sur la largeur de l'ampoule défocalisée et au-delà, à deux distances (mesures UV pendant 20s)

	FOCALISEE		DEFOCALISEE	
	Largeur à mi-hauteur (cm)		Largeur à mi-hauteur (cm)	
Distance convoyeur-bas de la lampe	14,7 cm	9,6cm	14,7 cm	9,6cm
Moyenne Courbe Dose UV et pic d'irradiance	11,5	6,28	6,7	4,7

Tableau 12 : Largeurs des pics à mi-hauteur pour les deux distances testées en fonction de la focalisation

Il est ainsi possible de remonter à l'angle que forment les rayons en position focalisée et défocalisée par l'expression suivante :

$$\tan \alpha = \frac{\frac{L_2^{\frac{1}{2}}}{2} - \frac{L_1^{\frac{1}{2}}}{2}}{d_2 - d_1}$$

avec $\frac{L^{1/2}}{2}$: demi-largeur du pic à mi-hauteur et d : distance de mesure

Pour une ampoule focalisée, le rayonnement mesuré forme un angle de 27°, contre 11° pour une ampoule défocalisée.

Enfin nous nous sommes intéressés à l'empreinte du faisceau, c'est-à-dire à la zone de réticulation. Pour cela nous avons placé une plaque en inox (300*500mm) revêtue d'une peinture photo-réticulable sous forme de poudre blanche, sous la lampe immobile pendant 20 secondes, puis observé la trace laissée. Le fait d'utiliser une peinture en poudre qui réticule sous les UV permet de différencier plus facilement les zones polymérisées du reste. En effet la poudre UV réticulée est dure et de couleur différente alors qu'elle reste sous forme de poudre blanche au niveau des zones non irradiées. Le test est réalisé dans différentes conditions :

- Ampoule focalisée / distance lampe-plaque : 15,9cm (a)
- Ampoule focalisée / distance : 9,6cm (b)
- Ampoule Défocalisée / distance : 15,9cm (c)
- Ampoule Défocalisée / distance : 9,6cm (d)

Tout d'abord nous pouvons remarquer qu'il apparait un halo de couleur de plus faible intensité autour de l'empreinte laissée dans les 3 derniers cas (b, c et d) (Figure 75). Ceci correspond à la propagation de la polymérisation. Les radicaux libres diffusent dans le matériau. Lorsque l'on compare les largeurs de ces empreintes (dimensions intérieures sans le halo) à celles des pics à mi-hauteurs précédents (Tableau 12 & Tableau 13), on s'aperçoit que la correspondance est possible seulement pour une distance de 15,9 cm. Au-delà, l'empreinte laissée est beaucoup plus large. Même si l'irradiation ne se fait que sur une petite largeur à une distance de 9,6cm, la réticulation se propage jusqu'à 3,5 cm alentours.

L'impact de la focalisation se voit nettement pour une distance de 15,9 cm. L'empreinte est beaucoup plus intense mais moins large en position défocalisée, ce qui traduit la dose UV et le pic d'irradiance plus élevés pour cette position. Par contre à 9,6 cm les deux empreintes sont similaires.

Le choix de la position défocalisée est utile lorsqu'il s'agit de pièces en 2D ou 3D. En effet toute la pièce ne va pas être irradiée de la même façon du fait d'une différence de distance à la lampe. La défocalisation permet de limiter l'impact de la distance sur le rayonnement.

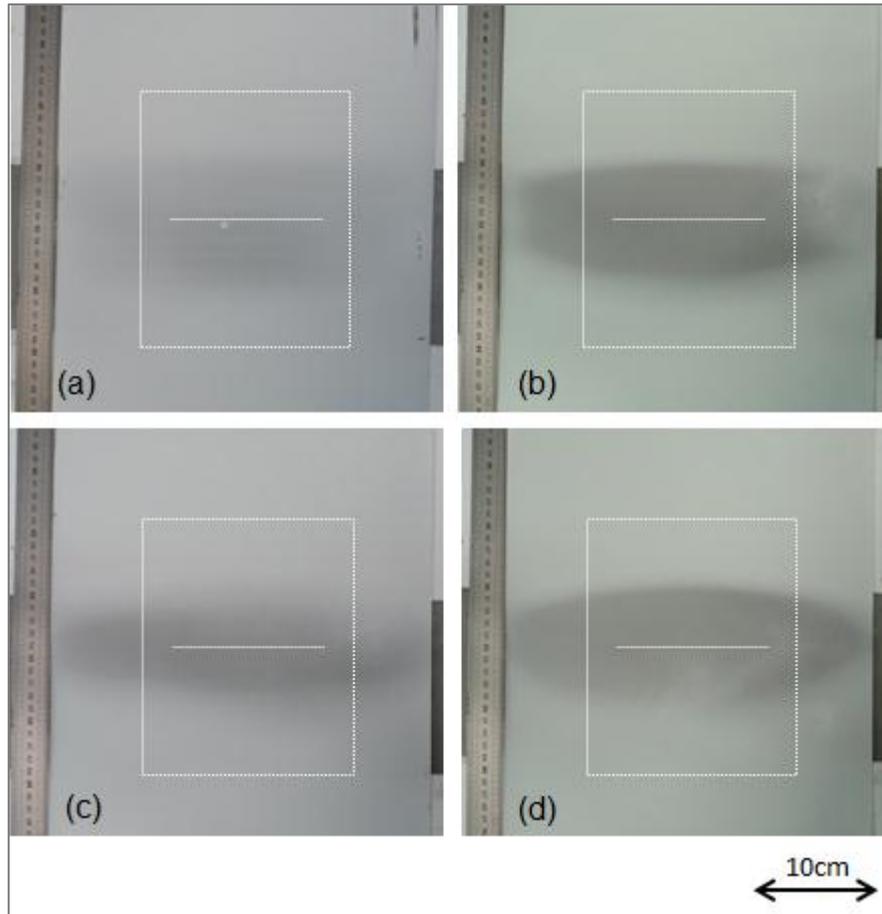


Figure 75 : Empreinte du rayonnement pour une irradiation de 20s rapporté à la taille de la lampe et de l'ampoule (carré et trait blanc)

	FOCALISEE		DEFOCALISEE	
	Dimensions de la trace (cm)			
Distance	14,7 cm	9,6cm	14,7 cm	9,6cm
Largeur intérieure		9	6	9
Longueur intérieure		25	26,5	28,5
Largeur totale	10	13	9,5	11,5
Longueur totale	26,5	30	30	30

Tableau 13 : Dimensions des traces laissées sur une plaque en inox revêtue d'une poudre UV

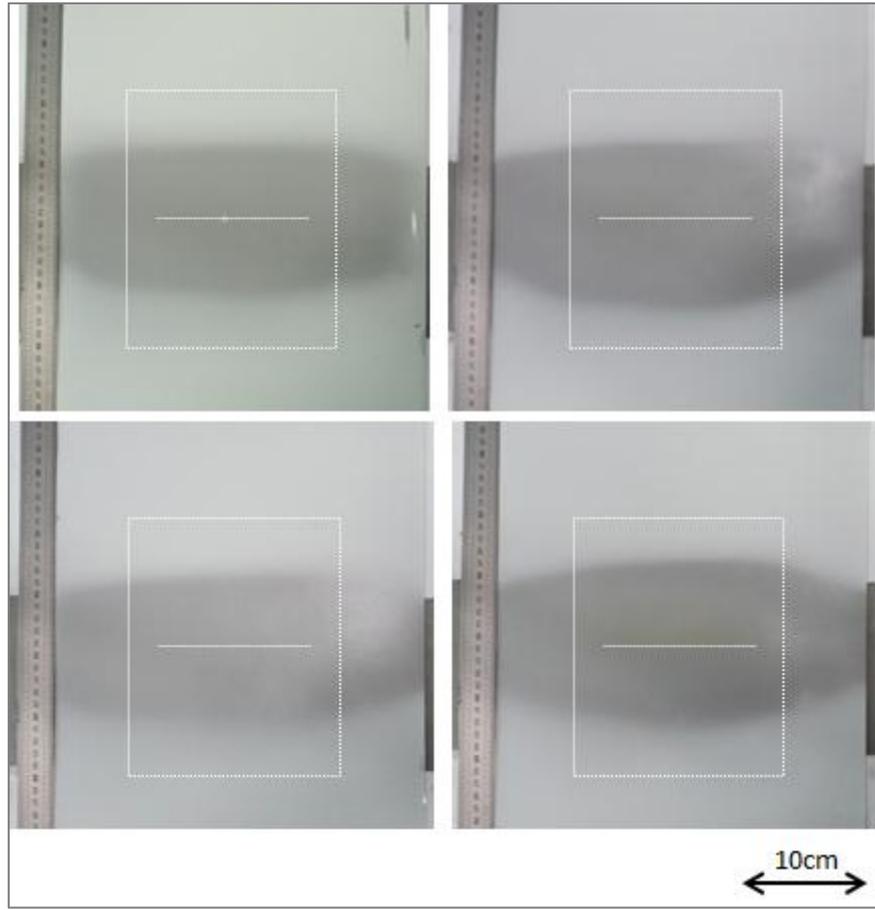


Figure 76 : Empreinte du rayonnement pour une irradiation de 40s rapporté à la taille de la lampe et de l'ampoule (carré et trait blanc)

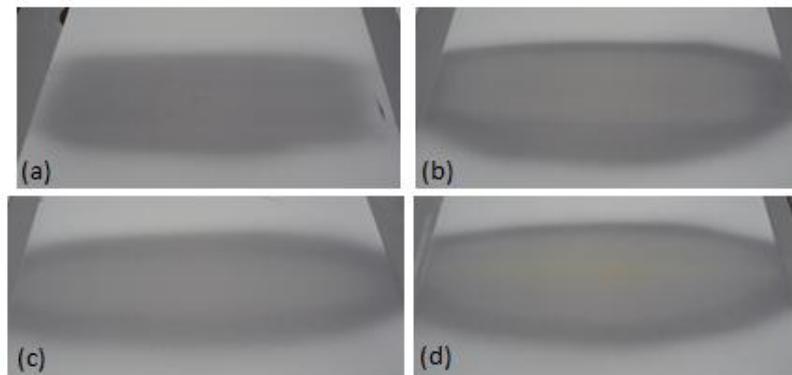


Figure 77 : Empreinte du rayonnement pour une irradiation de 40s avec un autre angle de vue

Lorsque l'on irradie pendant 40s les traces s'agrandissent en gardant la même forme que pour l'essai durant 20s (Figure 76 & Figure 77). Pour les 3 derniers cas de figures, une zone centrale plus jaunâtre apparaît nettement, et correspond à une irradiation plus intense. Cette zone était déjà présente sur l'essai précédent mais était plus difficilement observable. La photo (d) présente une ligne centrale jaune qui traduit encore une fois une zone d'irradiation élevée que l'on ne retrouve pas sur les 3 autres photos.

VII. Conclusion

Ensuite seulement la caractérisation du rayonnement UV est possible, afin de déterminer son évolution en fonction des différents réglages. Le type d'ampoule permet de changer le spectre d'émission de la lampe, tandis que la distance à la lampe, la vitesse de défilement, la position sous l'ampoule ou la focalisation du rayonnement affectent la dose UV et le pic d'irradiance de la source. Le dernier paramètre influence la répartition des rayons. La position défocalisée est plus avantageuse car elle diminue l'impact de la distance. Le rayonnement est plus étroit (11° contre 27°) et plus homogène. Il convient de jouer sur tous ces paramètres afin d'obtenir l'irradiation voulue.

Chapitre 8. Impact des conditions de réticulation et d'application sur les propriétés du vernis

La réticulation du vernis est dépendante du rayonnement UV. Il est connu que le choix des composants de la formulation a un impact direct sur les propriétés du revêtement. De la même façon, selon les longueurs d'ondes du rayonnement que reçoit l'échantillon, la réticulation ne sera pas la même. C'est pourquoi plusieurs types d'ampoules ont été développés par les fabricants, permettant aux industriels de choisir les longueurs d'ondes les mieux adaptées à leur utilisation. Dans notre cas, l'ampoule H est recommandée. Cependant, nous testerons les 4 types d'ampoules à notre disposition afin de quantifier leur impact sur la réticulation de notre vernis. Les résultats seront présentés dans le premier paragraphe ainsi que l'impact des différents paramètres réglables sur le banc d'essai.

Pour ce projet, le vernis développé est destiné à être utilisé pour deux applications avec des épaisseurs différentes, dont une très faible (environ $5\mu\text{m}$). Nous nous sommes intéressés à l'impact que pouvait avoir l'épaisseur de vernis appliquée sur ses propriétés. Ceci sera présenté dans le deuxième paragraphe. Le troisième paragraphe s'intéressera à l'impact de l'angle d'incidence du rayonnement UV. En effet, cette étude s'est concentrée sur une application à l'horizontale sur des surfaces planes, mais le but final étant d'appliquer le vernis sur des pièces en 3D, nous avons étudiés l'importance de l'inclinaison du support.

Lors du process, une étape consiste à chauffer le support revêtu juste avant la réticulation afin de tendre d'avantage le produit et d'homogénéiser son aspect. Nous verrons quel est le réel impact de cette étape sur le vernis, dans le cinquième paragraphe. Cette étape peut être précédée d'un chauffage du support et/ou du vernis, afin de faciliter l'application et améliorer l'aspect. Cette dernière sera vue plus en détail dans la partie suivante, mais les premiers résultats sur son impact sur les propriétés du vernis seront décrits dans le sixième paragraphe. Enfin, dans le dernier chapitre nous nous sommes intéressés plus en détail au mouillage du support par le vernis afin d'investiguer la présence ou non d'une interphase.

I. Influence du rayonnement UV

I.1. Type d'ampoule

Le vernis est appliqué et réticulé dans les mêmes conditions avec une ampoule H (mercure), D (dopée Fer), V (dopée Gallium) et H⁺ (mercure +) afin de comparer le taux de conversion et l'adhérence par le test de quadrillage. Les résultats de ce test sont classés selon la norme ISO 2043 (cf. annexe D).

Le taux de conversion est plus important en surface qu'à l'interface sauf pour l'ampoule V (Figure 78). La surface du vernis réticulé sous cette dernière, reste collante c'est-à-dire que la polymérisation n'est pas complète. Ceci est dû à son spectre d'émission plus intense dans les grandes longueurs d'ondes, et donc plus efficace pour une réticulation à cœur. L'ampoule D semble donner une réticulation suffisante mais seulement pour la mesure du taux de conversion, réalisée sur film de $200\mu\text{m}$. Pour un vernis appliqué à 40 ou $12\mu\text{m}$ la surface est collante, du fait d'une plus grande inhibition de la réaction par l'oxygène de l'air. Cette ampoule est donc plus adaptée à de fortes épaisseurs. Les ampoules H et H⁺ donne le taux de conversion le plus élevé, supérieur à 95%. En ce qui concerne l'adhérence, seules ces deux dernières ampoules ont pu être testées (Tableau 14). L'adhérence est maximale dans les deux cas. Pour les ampoules V, et D le toucher collant du vernis empêche une bonne mesure. L'ampoule H sera donc celle utilisée pour la réticulation dans les prochains essais. Le type H⁺ n'étant pas le plus répandu dans l'industrie.

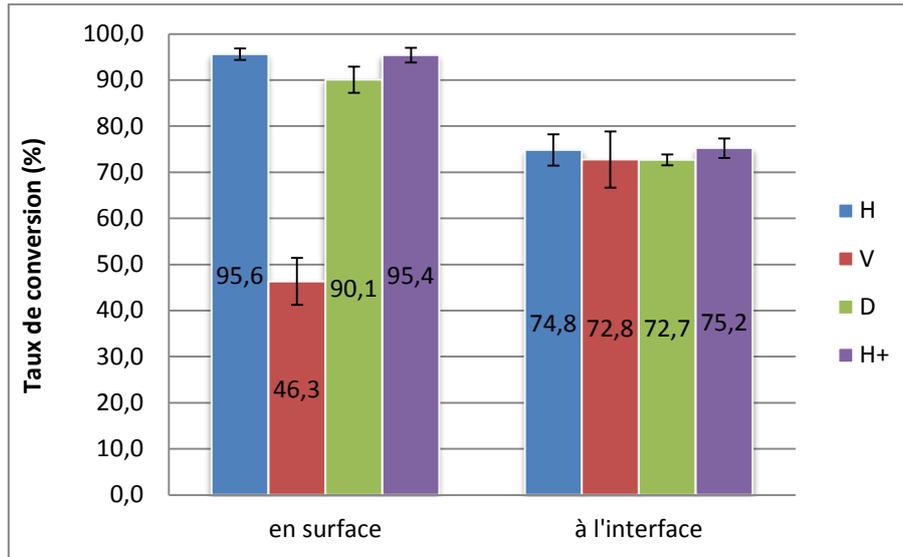


Figure 78 : Taux de conversion du vernis en surface et à l'interface en fonction du type d'ampoule utilisée

Ampoule	Epaisseur vernis	
	12 μm	40 μm
H	0	0
V	Réticulation incomplète, réalisation du test difficile	
D		
H+	0	0

Tableau 14 : Résultats du Test d'adhérence par quadrillage selon la norme ISO 2409

1.2. Valeurs d'énergie et d'intensité UV

L'irradiation UV est caractérisée par son énergie et sa puissance, désignées sous les termes de dose UV et pic d'irradiance. Le chapitre précédent s'est intéressé à la caractérisation de l'évolution du rayonnement selon les différents réglages possibles.

Nous avons essayé de déterminer l'influence de la dose UV indépendamment du pic d'irradiance et inversement. Pour cela nous avons réalisés 4 essais avec des valeurs de dose UV et de pic d'irradiance fixées par la vitesse de défilement et la distance à la lampe (Tableau 15)

	distance lampe (cm) / vitesse convoyeur (m/min)		Dose UV (mJ/cm ²)	Pic d'irradiance (mW/cm ²)
Essai A	15,9	6,75	~730	~920
Essai B	15,9	2,76	~1740	~920
Essai C	9,6	9,3	~730	~2050
Essai D	9,6	3,77	~1740	~2050

Tableau 15 : Paramètres des essais A à D et valeurs des dose UV et pic d'irradiance correspondants

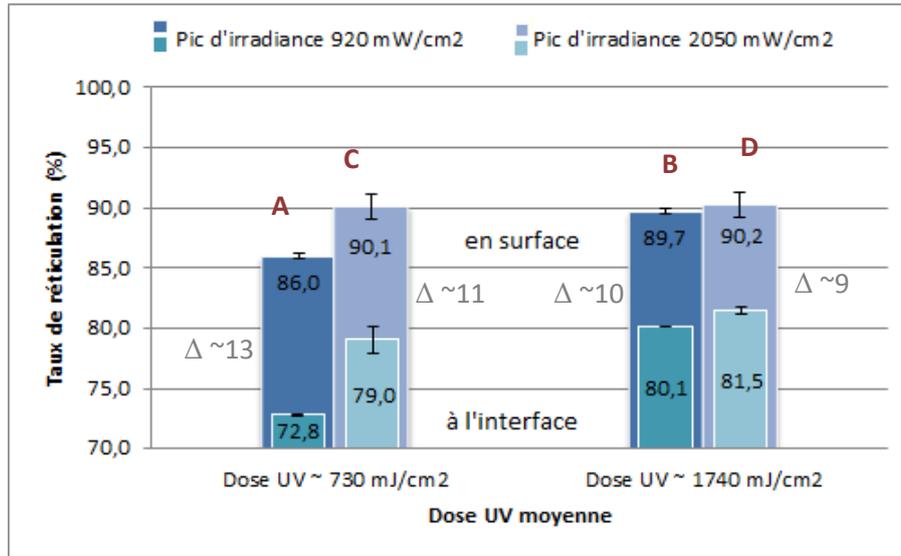


Figure 79 : Taux de conversion du vernis en surface et à l'interface en fonction de dose UV et du pic d'irradiance reçus

De façon générale, le taux de conversion du vernis augmente lorsque la dose UV ou le pic d'irradiance augmente (Figure 79). Ceci est dû au fait que l'augmentation du rayonnement UV entraîne la formation d'un plus grand nombre de radicaux et donc une réaction de réticulation plus rapide. Ceci est confirmé par l'essai A qui présente le taux de conversion le plus faible, du fait d'une dose et d'un pic d'irradiance les plus faibles. Il est cependant difficile de déterminer quel paramètre est prépondérant sur l'autre. Il faudrait multiplier les essais en partant de valeurs beaucoup plus faible pour accentuer les phénomènes.

On peut noter que le fait de travailler avec une dose élevée, de 1740 mJ/cm², permet de réduire la différence de taux de conversion entre la surface et l'interface.

Le faciès de la rupture de notre vernis (Figure 83) rejoint les résultats trouvés dans d'autres publications [44], [45] sur des revêtements sur polycarbonate. La contrainte de compression, à l'avant de la pointe, entraîne l'enfoncement du matériau et l'apparition du sillon. La contrainte de traction, présente sous l'indenteur et à l'arrière de celui-ci, provoque les fissures en forme de chevrons. Le revêtement se décolle du support.

Les craquelures des essais A et C (dose UV faible) présentent un écaillage latéral, que l'on ne retrouve pas dans les essais B et D (Figure 80). La différence de taux de conversion est plus grande pour A et C, ce qui peut traduire un revêtement moins homogène. Le sillon apparaît également beaucoup plus marqué (Figure 81). La contrainte de compression est donc plus élevée ce qui entraîne un déplacement de matière plus important pour A et C. Ceci est donc lié à la dose UV.

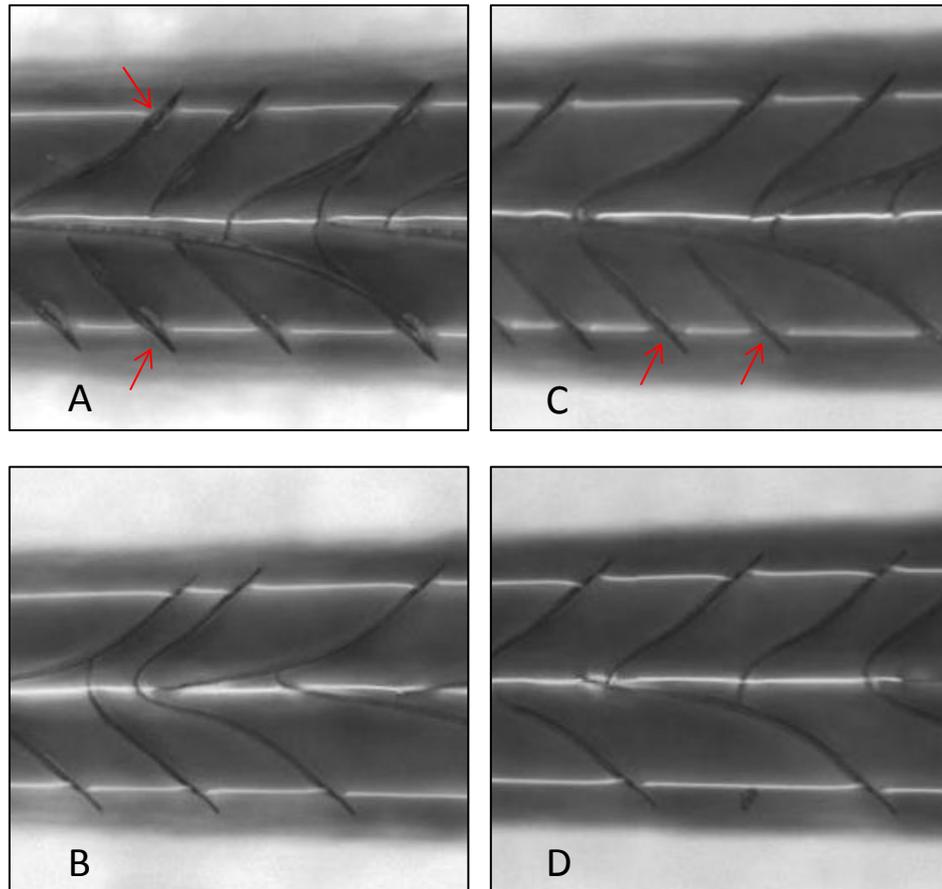


Figure 80 : Présence d'écaillage latéral (flèches rouges) sur les sillons laissés par l'essai de micro-rayure dans les essais A et C, en comparaison avec les essais B et D (zoom sur les observations faites par le microscope du microscratch test)

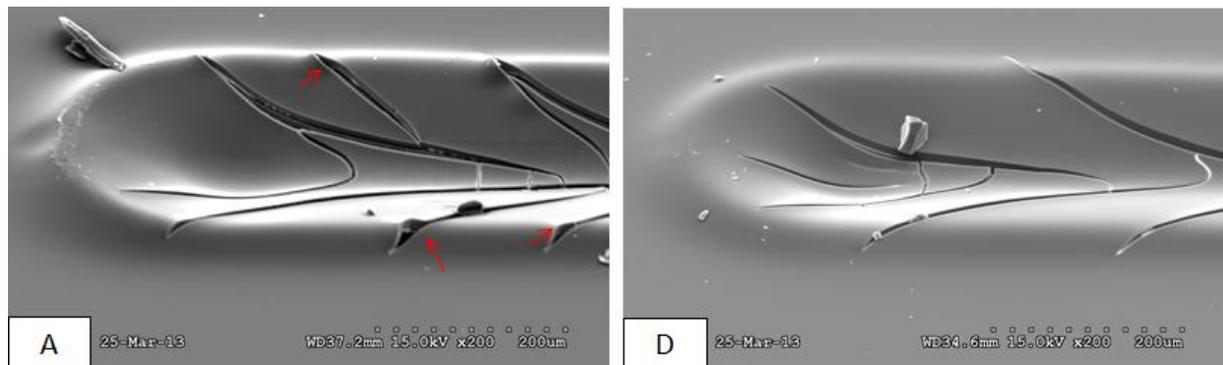


Figure 81 : Observation au MEB des sillons de l'essai de micro-rayure (échantillons inclinés de 60°) : A) présence d'écaillage latéral, D) absence d'écaillage latéral

Ces résultats sont bien le fait d'une irradiation différente et non du processus d'application. En effet, les épaisseurs du revêtement ont été mesurées par observation au MEB de coupes transversales microtomiques, et sont toutes comprises entre 9 et 12 μm . (Figure 82)

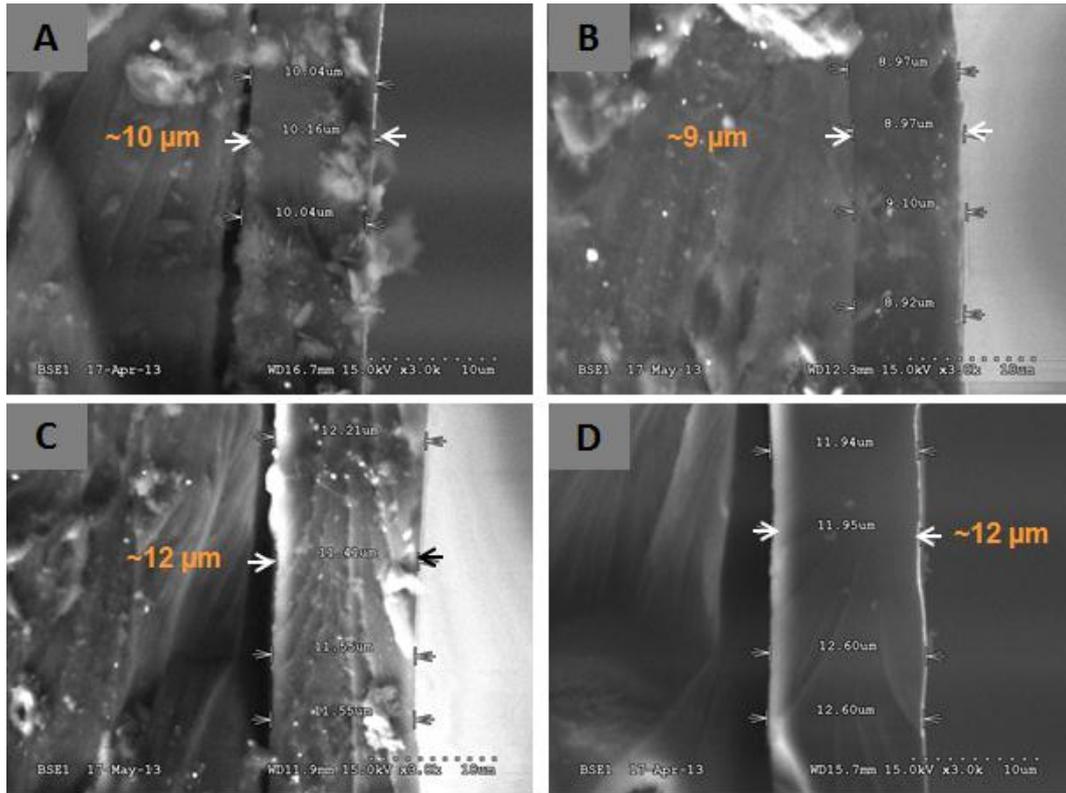


Figure 82 : Observations au MEB de coupes transversales microtomiques des essais A à D

L'essai A présente la charge critique et le retour élastique les plus faibles (Figure 83 & Figure 84). Le fait qu'il présente le taux de conversion le plus faible ne permet pas de justifier ces résultats. En effet il a été montré que moins le réseau est réticulé plus le revêtement est souple [55]. Et un revêtement souple présente une plus grande résistance mécanique. Or l'essai A est le moins réticulé et le plus endommagé. Ce qui peut venir encore une fois de sa différence de conversion entre la surface et l'interface. Les autres essais sont proches entre eux mais montrent une charge critique et un retour élastique plus grands que A.

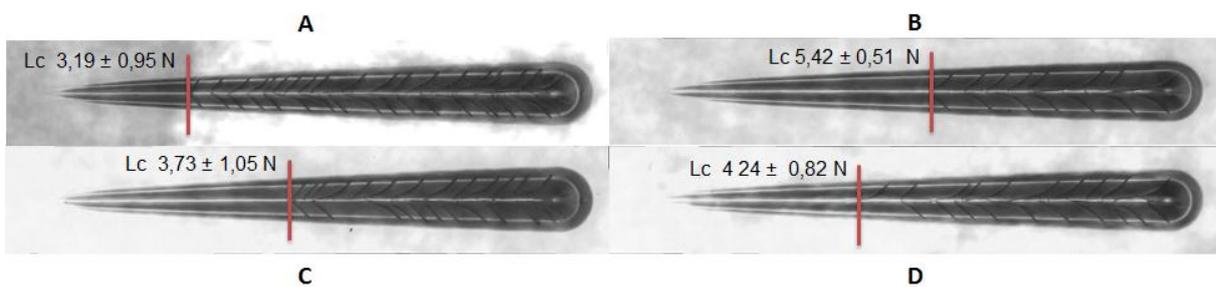


Figure 83 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques du vernis M5050 réticulé à différentes valeurs de doses UV et de pic d'irradiance

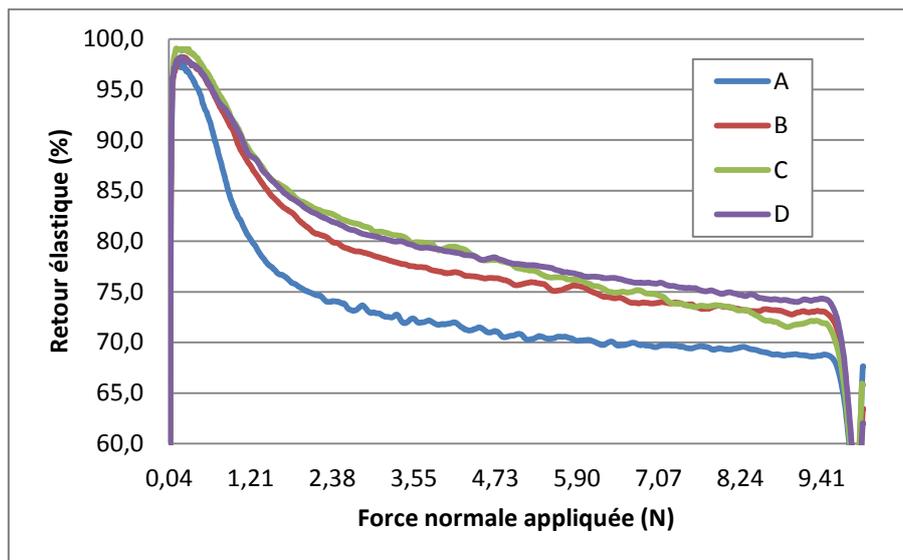


Figure 84 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée et de la dose UV et du pic d'irradiance reçus

Une étude rapide par DMA de ces 4 essais (Figure 85) est réalisée mais est difficile d'interprétation et mériterait d'être approfondie. En effet il s'agit du même produit analysé mais l'allure des courbes est différente. De plus, il n'y a eu qu'un seul échantillon pour chaque essai testé. De prime abord, les conclusions semblent rejoindre celles tirées lors de l'essai de micro rayure. Si l'on ne regarde que l'allure du pic de tan delta vers 100°C, il semble y avoir une certaine similitude de comportement entre A et C, et entre B et D, tout comme l'a montré l'aspect des micro-rayures. Ensuite, d'après les températures au maximum du pic (Tableau 16), le film réticulé dans l'essai A paraît être le plus dur, du fait d'une température plus élevée alors que le B serait le plus souple. Ceci paraît confirmer les valeurs de recouvrance élastique et de charge critique, où l'essai A présentait les valeurs les plus faibles et B la charge critique la plus élevée. Par contre, cela ne correspond toujours pas aux valeurs de taux de conversion. L'effet paraît donc moindre par rapport à l'homogénéité du réseau formé.

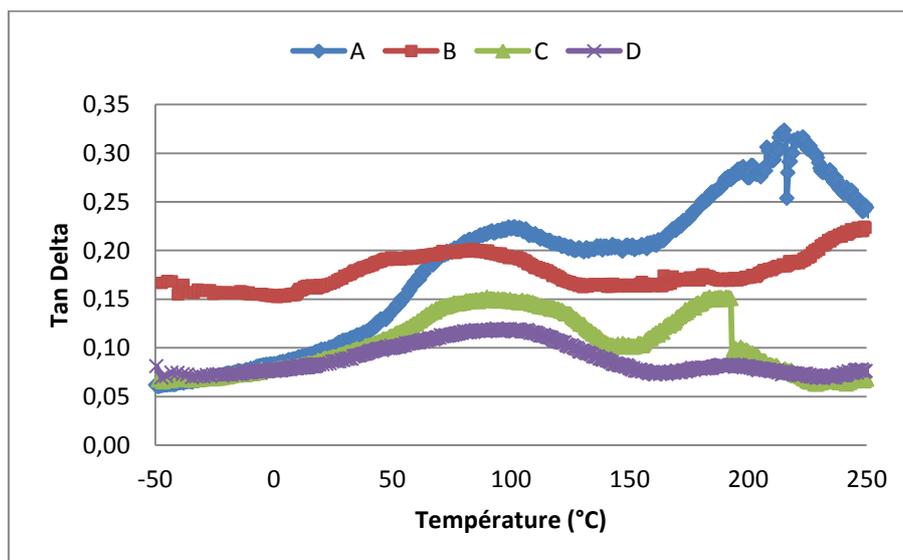


Figure 85 : Evolution de tan delta en fonction de la température et de la dose UV et du pic d'irradiance

	Energie UV (mJ/cm ²)	Intensité UV (mW/cm ²)	Dimensions des films analysés		Tmax pic tan delta (°C)
			Largeur (mm)	Epaisseur (µm)	
Essai A	~730	~920	12,05	150	103,7
Essai B	~1740	~920	9,05	150	85,9
Essai C	~730	~2050	9,62	130	94,6
Essai D	~1740	~2050	8,25	160	98,0

Tableau 16 : Température du maximum du pic de tan delta pour chaque essai

1.3. Paramètres de réglage du rayonnement UV

Le paragraphe précédent a permis de mettre en évidence les effets du rayonnement UV. Or celui est lié aux paramètres de réglage. Il s'agit maintenant de décrire les effets des paramètres de réglage de l'irradiation UV sur les propriétés du vernis.

1.3.1. Influence de la focalisation ou de la défocalisation des rayons, à vitesse constante

Le fait de pouvoir déplacer l'ampoule afin de défocaliser les rayons UV, est considéré comme un avantage, car il n'y a alors plus d'impact de la distance sur la réticulation [60]. Il s'agit d'une nouvelle technologie dont les effets sur le revêtement ne sont pas connus. Nous avons vu que la focalisation avait un impact sur la taille du faisceau mais aussi sur les valeurs de dose UV et de pic d'irradiance. Une ampoule défocalisée donne des valeurs plus élevées. Les applications ont été réalisées avec une vitesse de défilement de 9,3 m/min et pour deux distances lampe-échantillon : 15,9cm et 5,4cm, cette dernière correspond au point de focalisation des rayons UV quand l'ampoule est focalisée.

Il apparait une différence de taux de conversion entre la position focalisée et défocalisée, surtout pour une distance lampe-échantillon de 15,9cm (Figure 86). L'écart est moins important pour une distance plus petite (5,4cm) (Figure 87). La position défocalisée permet d'avoir une réticulation en surface plus élevée qu'avec un rayonnement focalisé, mais entraîne un taux de conversion plus faible à l'interface. Ceci peut venir du temps d'irradiation sous le rayonnement défocalisé plus court (Tableau 17) qui ne permet pas au rayonnement de pénétrer suffisamment en profondeur.

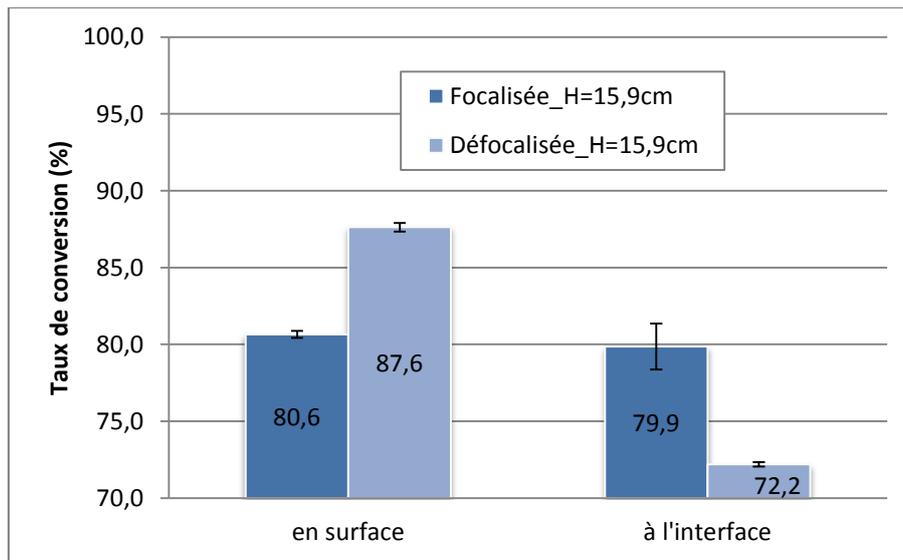


Figure 86 : Taux de conversion du vernis en surface et à l'interface avec une ampoule focalisée et défocalisée (à une distance de 15,9cm et à vitesse constante)

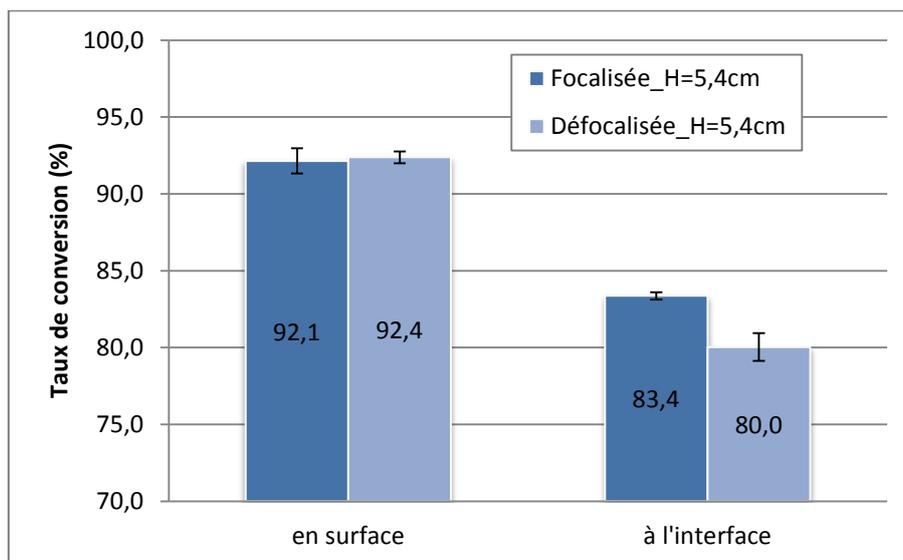


Figure 87 : Taux de conversion du vernis en surface et à l'interface avec une ampoule focalisée et défocalisée (à une distance de 5,4cm et à une vitesse constante)

	Focalisée		Défocalisée	
	15,9	5,4	15,9	5,4
Distance (cm)	15,9	5,4	15,9	5,4
Dose UV (mJ/cm ²)	524	935	594	1020
Pic d'irradiance (mW/cm ²)	920	7535	1615	4341
Rapport dose UV/pic = temps d'irradiation (s)	0,57	0,12	0,37	0,23

Tableau 17 : Dose UV, pic d'irradiance et temps d'irradiation en fonction de la focalisation à deux distances différentes (à vitesse constante)

La charge critique pour le vernis réticulé avec une ampoule défocalisée est plus faible que pour une ampoule focalisée, lorsque l'on se place à une distance de 15,9 cm (Figure 88). Ceci peut être dû au réseau plus homogène (déterminé par le taux de conversion précédemment) qui augmente la capacité d'absorption des contraintes du matériau. Par contre lorsque l'on se rapproche de la lampe, jusqu'à 5,4 cm, l'écart de charge critique selon la position de l'ampoule est beaucoup plus faible, du fait d'un taux de conversion presque identique entre les deux réseaux. La réticulation sous ampoule défocalisée entraîne toutefois une charge critique plus élevée.

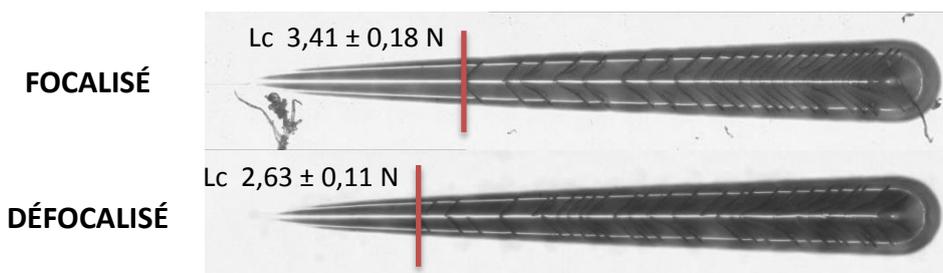


Figure 88 : Aspect du sillon du scratch test et charge critique pour le vernis réticulé sous ampoule focalisée et défocalisée (à une distance de 15,9 cm)

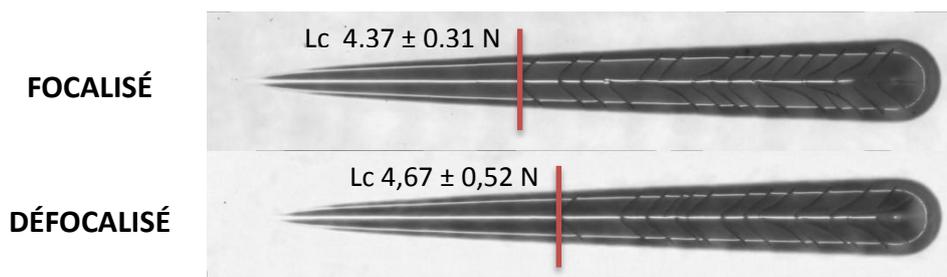


Figure 89 : Aspect du sillon du scratch test et charge critique du vernis réticulé sous ampoule focalisée et défocalisée (à une distance de 5,4 cm)

Au niveau du comportement élastique du système, la différence est encore plus marquée à faible distance (Figure 90). Pour une distance de 15,9 cm, que l'ampoule soit focalisée ou non, le retour élastique est le même. Par contre dès qu'on se rapproche fortement de la lampe, le retour élastique augmente ce qui est dû à un taux de réticulation plus élevé.

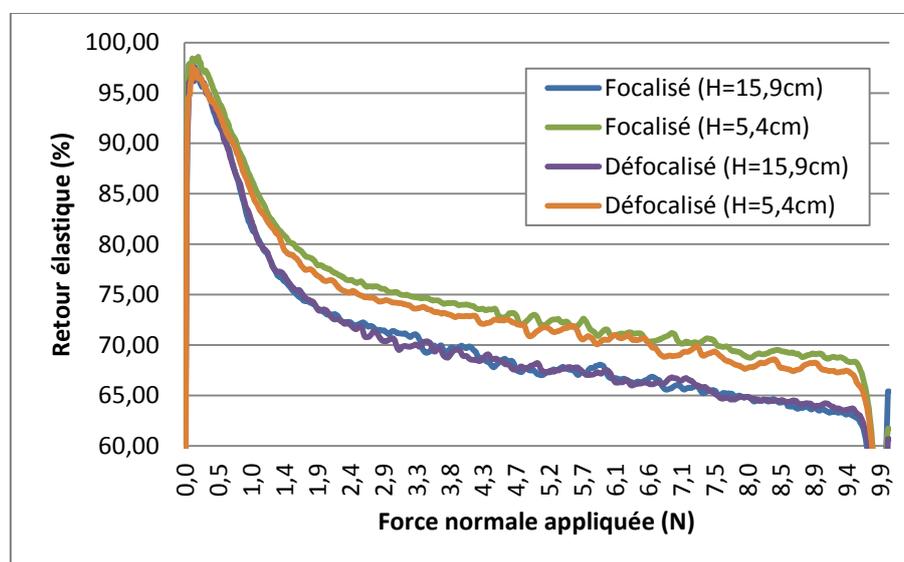


Figure 90 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée et de la focalisation ou non de l'ampoule (mesures à deux distances : 15,9 cm et 5,4 cm)

1.3.2. Influence de la distance entre la lampe et l'échantillon, à vitesse constante

En étudiant l'impact de la focalisation, nous avons également évoqué l'influence de la distance. Nous avons vu dans le chapitre précédent que plus on se rapprochait de la lampe plus la dose UV et le pic d'irradiance augmentaient, et plus le temps d'exposition diminuait (Tableau 18).

Distance (cm)	Focalisée			Défocalisée		
	15,9	9,6	5,4	15,9	9,6	5,4
Dose UV (mJ/cm^2)	524	729	935	594	826	1020
Pic d'irradiance (mW/cm^2)	920	2062	7535	1615	2996	4341
Rapport dose UV/pic = temps d'irradiation (s)	0,57	0,35	0,12	0,37	0,28	0,23

Tableau 18 : Doses UV, pic d'irradiances et temps d'irradiation pour trois distances lampe-échantillon différentes, à une vitesse de 9,3m/min et selon la focalisation ou non du rayonnement

Au niveau de la réticulation, plus la distance diminue plus le taux de conversion augmente (Figure 91). Il tend vers un seuil entre 90 et 95% en surface, aussi bien pour la position focalisée que défocalisée. Ceci correspond à la vitrification du réseau qui réduit la mobilité des sites actifs et limite donc la propagation de la réaction. On peut noter que la position défocalisée permet d'obtenir des films réticulés à plus de 85% pour n'importe quelle distance inférieure à 15,9 cm. De plus le seuil des 90% de réticulation est plus rapidement dépassé. A l'interface il reste plus ou moins constant et égal à 80% environ, en focalisé. Alors qu'en position défocalisée, il y a une augmentation pour atteindre les 80%.

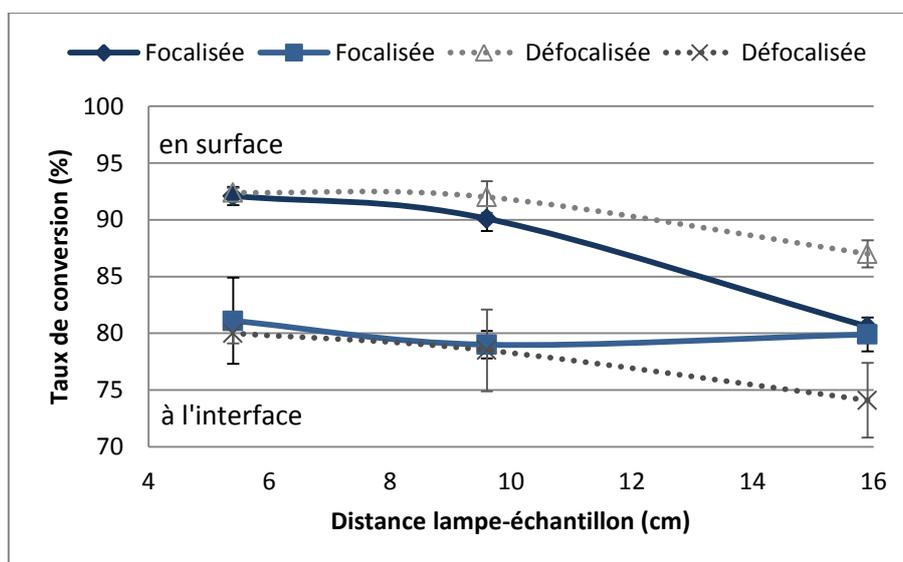


Figure 91 : Taux de conversion du vernis en surface et à l'interface en fonction de la distance à la lampe (avec une ampoule focalisée et défocalisée, à vitesse constante)

De manière générale, la résistance mécanique du système est plus grande si l'on s'approche jusqu'à 5,4 cm de la lampe (Figure 92, Figure 93), puisque le taux de conversion augmente. L'aspect des sillons confirme le lien entre la dose UV et la disparition de l'écaillage latéral, observé dans le paragraphe II.1 précédent.

Pour des distances inférieures ou égales à 9,6cm, la polymérisation sous ampoule défocalisée donne un revêtement plus résistant : avec une charge critique plus élevée, et moins de ruptures fragiles.

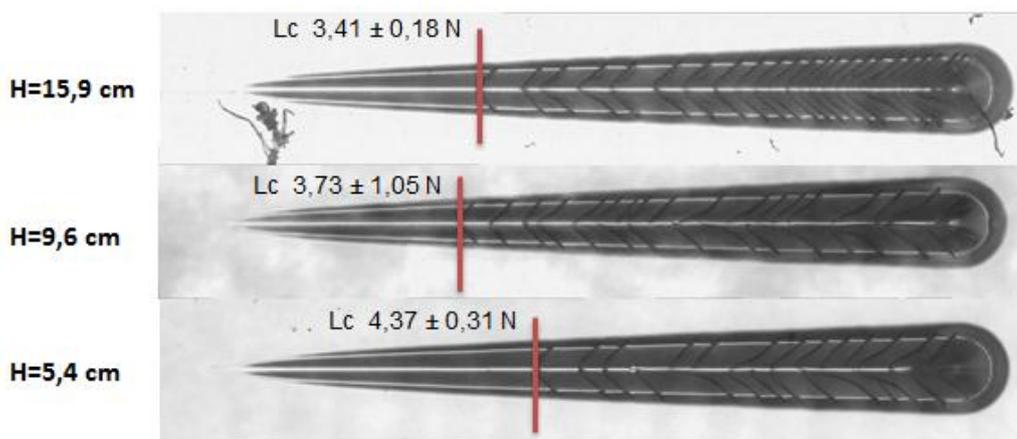


Figure 92 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis, réticulé sous ampoule focalisée, en fonction de la distance à la lampe

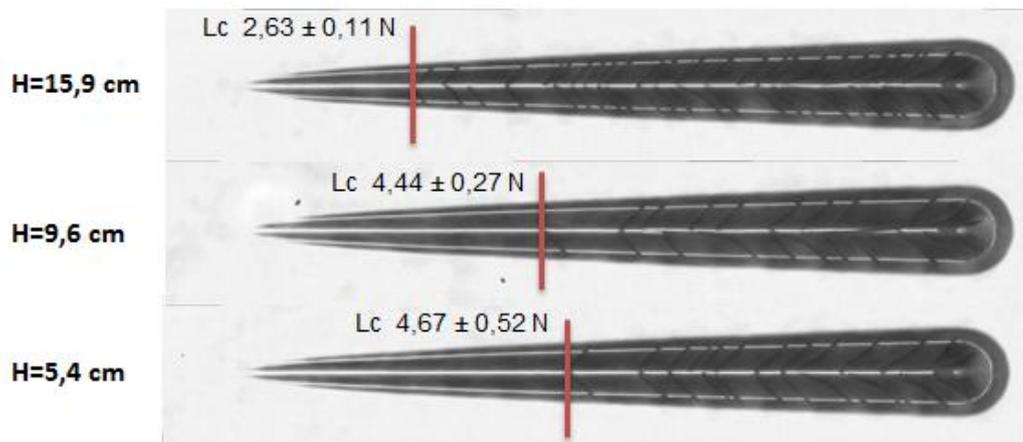


Figure 93 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis, réticulé sous ampoule défocalisée, en fonction de la distance à la lampe

Les mêmes constatations se retrouvent au niveau du retour élastique (Figure 94 & Figure 95). Le comportement élastique du matériau est d'autant plus grand que la distance est faible. La position défocalisée est encore une fois plus avantageuse pour augmenter la recouvrance élastique.

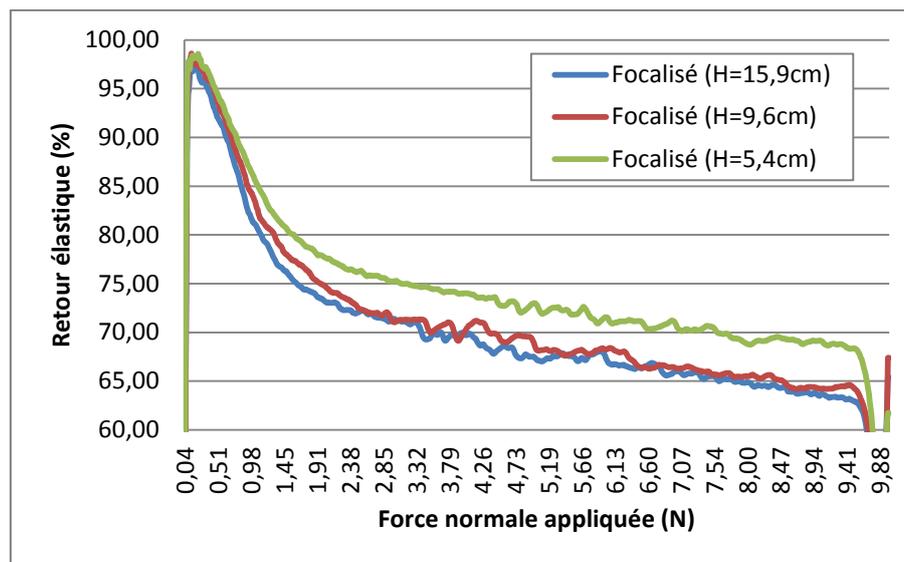


Figure 94 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée et de la distance à la lampe, pour une ampoule focalisée

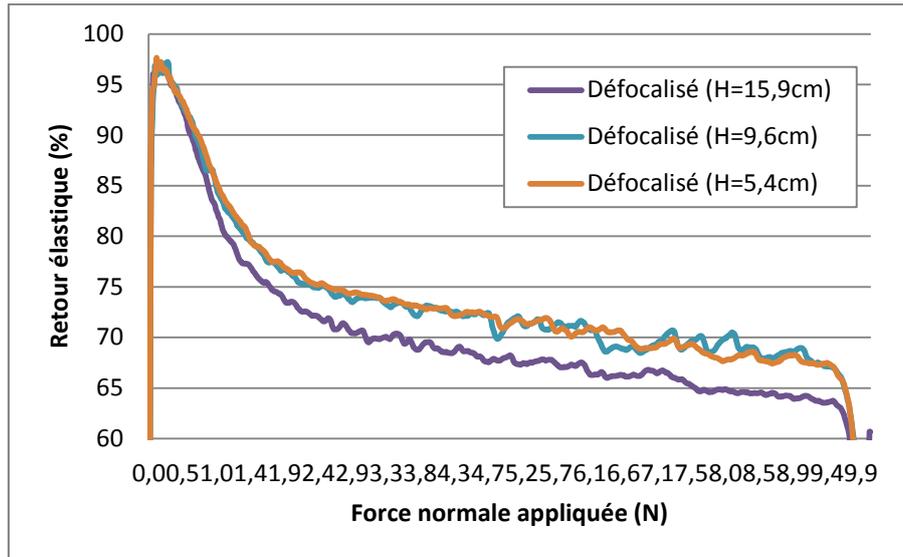


Figure 95 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée et de la distance à la lampe, pour une ampoule défocalisée

En plus d'avoir un impact sur le réseau polymère, la diminution de la distance entraîne une élévation de la température de l'échantillon lorsqu'il passe sous la lampe. (Figure 96) Plus il se rapproche, plus l'irradiation est courte mais puissante. Sa température, au moment de l'irradiation maximale et après, augmente donc comme attendu. Cependant elle ne dépasse pas les 60°C.

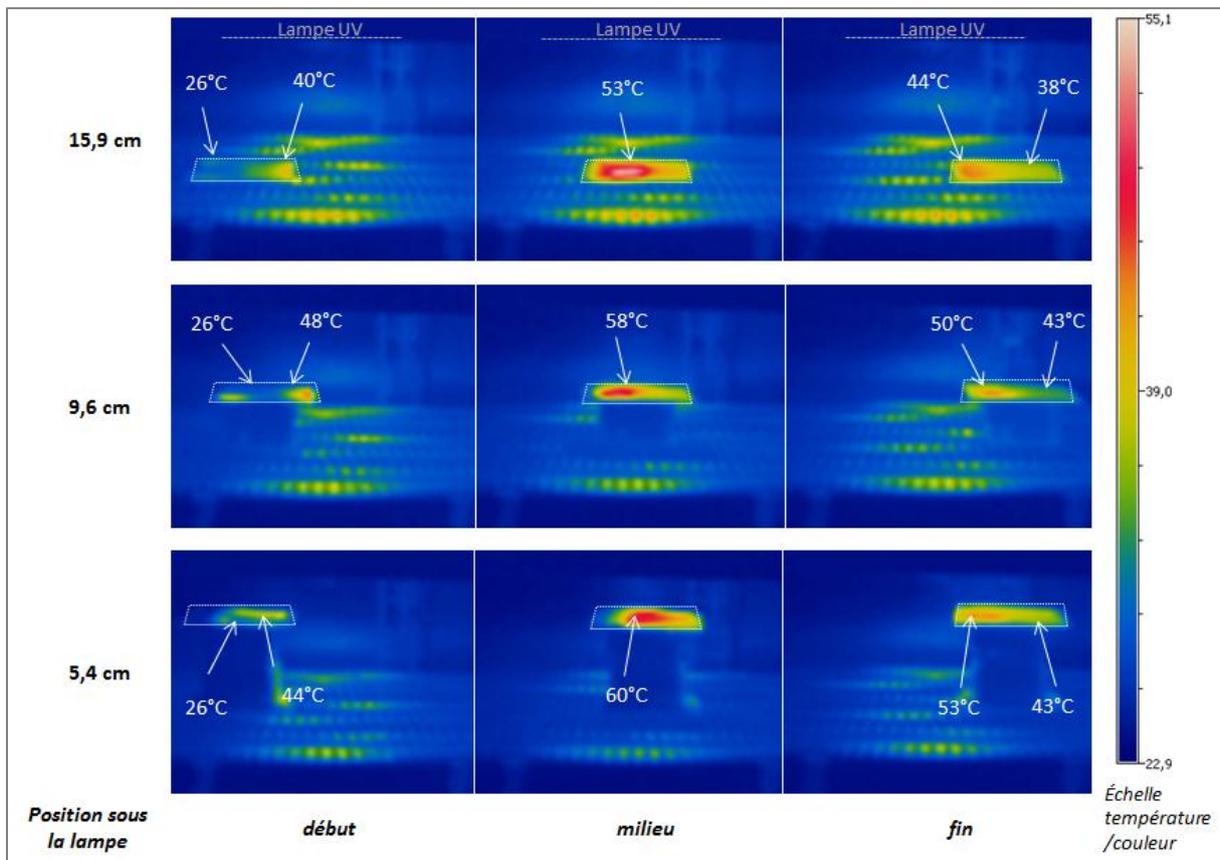


Figure 96 : Mesures thermiques de l'échantillon (PC revêtu de vernis 12µm) selon sa position sous la lampe UV (focalisée) à différentes distances à une vitesse de 2,76m/min

I.3.3. Influence de la vitesse de défilement, à une distance constante

Après l'étude de l'impact de la distance de l'échantillon nous nous sommes intéressés à l'étude de la vitesse de défilement. Les mesures sont réalisées sous une ampoule focalisée et à une distance maximale de 15,9cm (Tableau 19).

Vitesse convoyeur	2,76 m/min		6,75 m/min		9,30 m/min	
Dose UV / Pic d'irradiance	mJ/cm ²	mW/cm ²	mJ/cm ²	mW/cm ²	mJ/cm ²	mW/cm ²
	1741	908	721	929	524	920

Tableau 19 : Doses UV et pic d'irradiances mesurés pour trois vitesses de défilement différentes, à une distance de la lampe de 15,9cm et sous un rayonnement focalisé

L'augmentation de la vitesse réduit le taux de conversion en surface, du fait d'une exposition plus courte (Figure 97). A l'interface, l'évolution fluctue mais du fait de l'incertitude de la valeur à 6,75 m/min, on suppose que le taux de conversion reste plus ou moins constant en fonction de la vitesse.

De plus, augmenter la vitesse de défilement rend le revêtement plus fragile, la charge critique diminue, ce qui peut être dû à un taux de conversion plus faible. Il apparait alors plus de craquelures, et de plus en plus rapprochées (Figure 98). Même si d'après les données du taux de conversion, il semble que la réticulation soit plus homogène dans l'épaisseur pour de grandes vitesses, le revêtement présente une meilleure résistance mécanique à faible vitesse. Une vitesse trop élevée entraîne également un plus faible retour élastique (Figure 99).

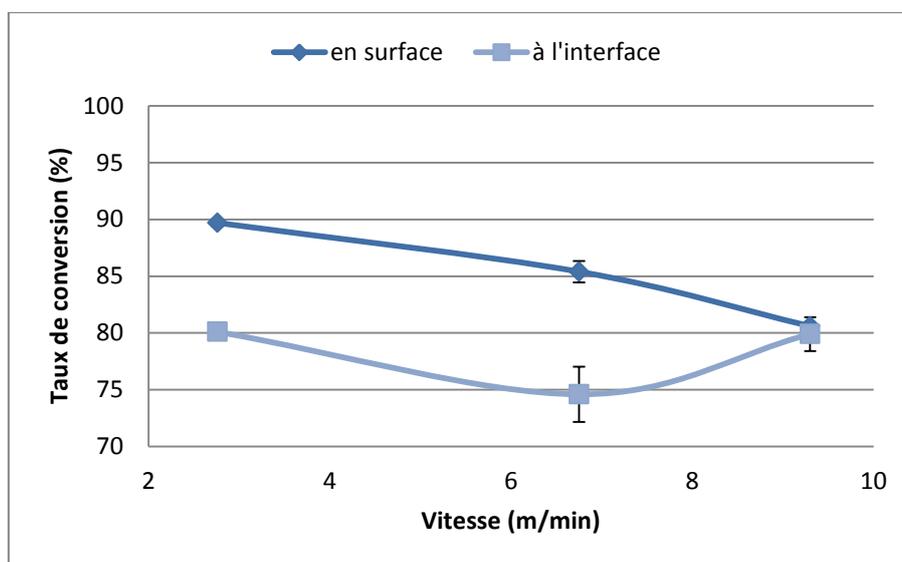


Figure 97 : Taux de conversion du vernis en surface et à l'interface avec une ampoule focalisée en fonction de la vitesse de défilement (à une distance constante)

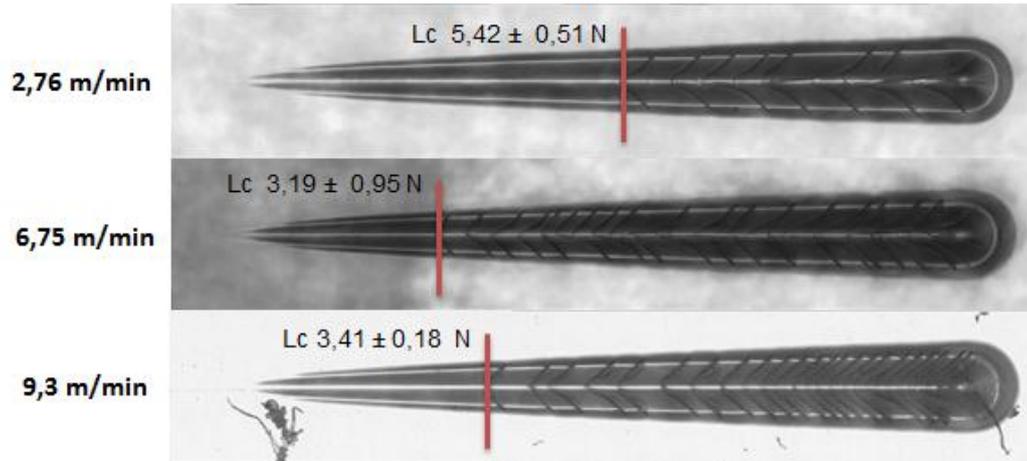


Figure 98 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis, réticulé sous ampoule focalisée, en fonction de la vitesse de défilement

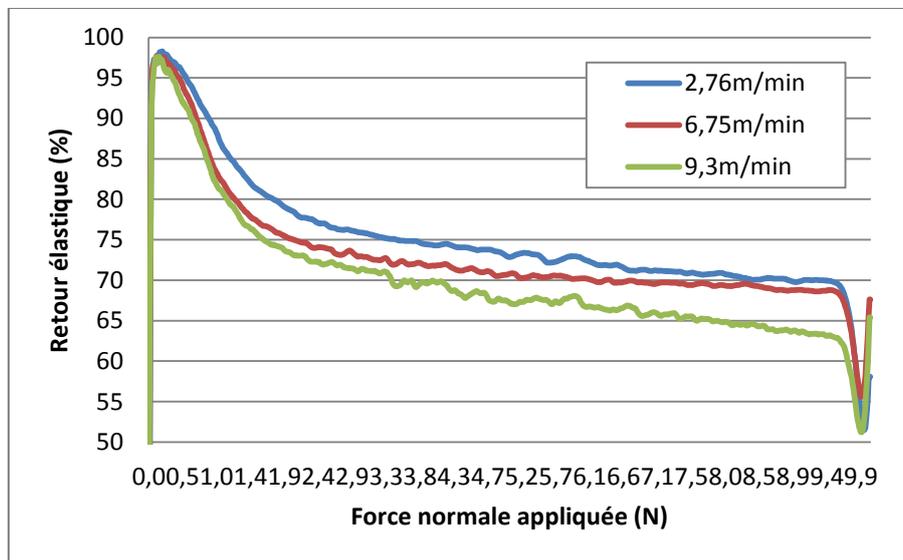


Figure 99 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée et de la vitesse de défilement, pour une ampoule défocalisée

La réticulation à faible vitesse entraîne une plus grande augmentation de la température de l'échantillon, du fait d'un temps d'exposition plus long (Figure 100). Il passe de 40°C en début d'irradiation à 53°C en pleine réticulation, pour une vitesse de 2,76 m/min alors qu'il passe de 44°C à 48°C pour une vitesse de 9,3 m/min.

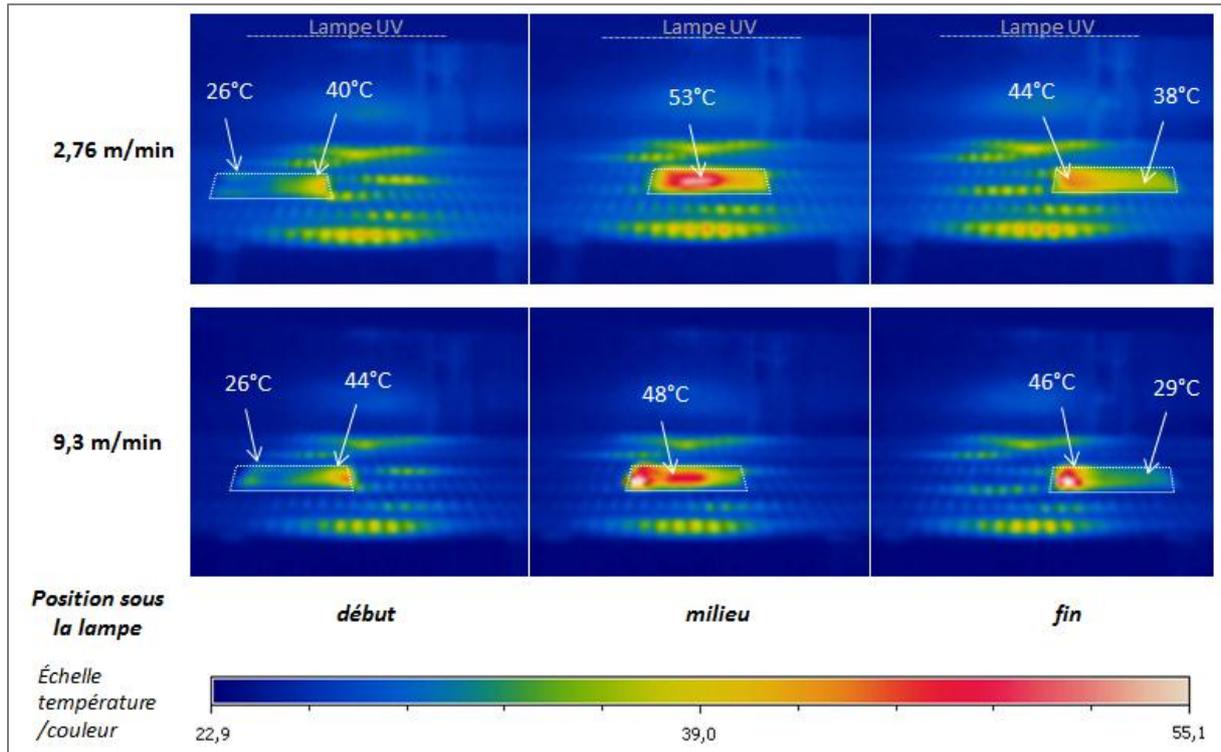


Figure 100 : Mesures thermiques de l'échantillon (PC revêtu de vernis 12µm) passant sous la source UV (focalisée) à deux vitesses différentes, à une distance de 15,9cm

I.3.4. Nombre de passages de l'échantillon sous la lampe

Comme l'a montré le chapitre précédent, la dose UV est fonction du temps d'exposition. C'est ce que l'on observe lorsque le radiomètre passe plusieurs fois sous la lampe : la dose UV affichée est multipliée par le nombre de passage.

Il est commun de mettre en œuvre cette observation pour la réticulation des revêtements. Quand la dose UV voulue n'est pas atteignable en modifiant tous les paramètres décrits dans le chapitre précédent, il est alors possible de passer plusieurs fois l'échantillon à réticuler sous la source UV. Nous avons voulu vérifier l'évolution du taux de conversion dans le cas d'une dose UV totale de 1150 mJ/cm² environ, obtenue en un seul passage et en deux passages successifs (de 570 mJ/cm² chacun). Cet essai a été réalisé à une distance de 14,7 cm sous une ampoule défocalisée. La vitesse de défilement est réglée à 9,3 m/min afin d'obtenir une dose de 570mJ/cm², et à 4,54 m/min pour une dose de 1150 mJ/cm².

Dans les deux configurations, la réticulation est sensiblement la même (Figure 101). Mais le fait d'irradier en une seule fois l'échantillon avec la dose UV totale, permet d'augmenter le taux de conversion tout en gardant la même homogénéité. Ceci peut s'expliquer par le fait que les photons sont plus énergétiques, et permettent de former plus de radicaux libres susceptibles de former le réseau et donc un plus grand taux de conversion. Dans le cas de deux passages successifs à une dose 2 fois plus faible, chaque temps d'exposition est plus court. Il s'en suit donc moins de radicaux formés au premier passage et un réseau moins réticulé qui contient un plus grand nombre d'espèces réactives. Il a été mis en évidence que la polymérisation se poursuit au cours du temps après l'irradiation UV et est contrôlé par la diffusion des espèces dans le revêtement [61]. Le deuxième passage sous la lampe permettrait d'accélérer ce phénomène.

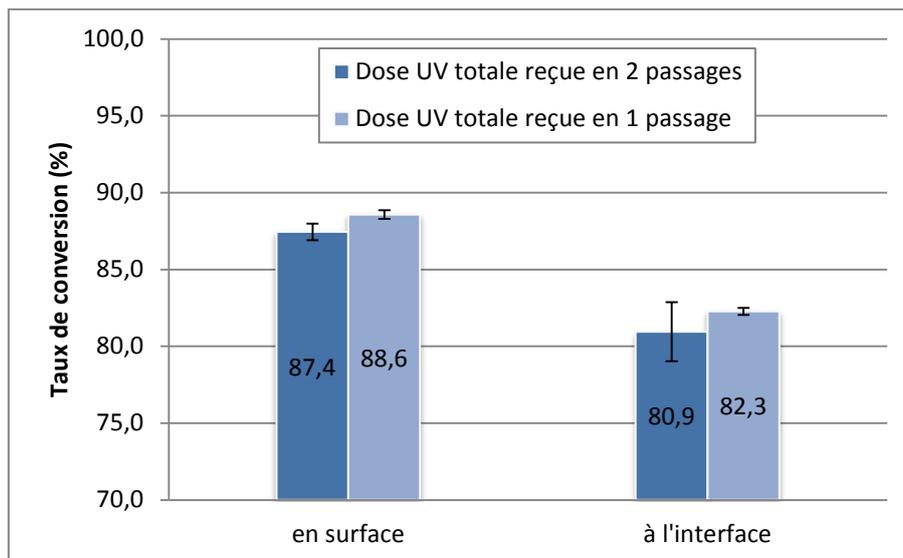


Figure 101 : Taux de conversion en surface et à l'interface du vernis M5050 réticulé avec une dose totale identique reçue en 1 passage ou en 2 passages

II. Rôle de l'épaisseur appliquée

Le vernis développé est destiné à diverses applications pour lesquelles son épaisseur peut varier entre 5 et 30µm. Nous avons donc mesuré l'impact de l'épaisseur de vernis appliquée sur ses différentes propriétés.

II.1. Réticulation à vitesse et distance constantes

En se basant sur les conditions du paragraphe précédent, nous avons mesuré l'influence de l'épaisseur du vernis. Pour l'analyse de la réticulation nous nous sommes placés dans la configuration A et D (cas extrêmes) (Tableau 20).

	distance lampe (cm) / vitesse convoyeur (m/min)		Dose UV (mJ/cm ²)	Pic d'irradiance (mW/cm ²)
Essai A	15,9	6,75	~730	~920
Essai D	9,6	3,77	~1740	~2050

Tableau 20 : Rappel des conditions d'essais pour A et D

Les films sont appliqués avec une barre de 200µm de façon asymétrique afin d'obtenir un gradient d'épaisseur. Il apparaît que le taux de conversion en surface augmente avec l'épaisseur. (Figure 102). Par contre à l'interface, il reste à peu près constant. L'absorption des photons sera plus importante si l'épaisseur est grande. Ceci est lié à l'équation de Beer-Lambert comme l'a montré une étude sur les réseaux polyuréthanes acrylates [62].

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad \text{Équation 16}$$

Avec DO : densité optique ; I_0 : intensité incidente ; I : intensité transmise ; ϵ : caractéristique de l'espèce absorbante

Le fait de travailler avec un fort rayonnement (dose UV et pic d'irradiance élevés) réduit les effets de l'épaisseur. En effet comme l'intensité incidente est plus importante, l'intensité transmise le sera aussi. Le taux de conversion en surface tend à être plus constant.

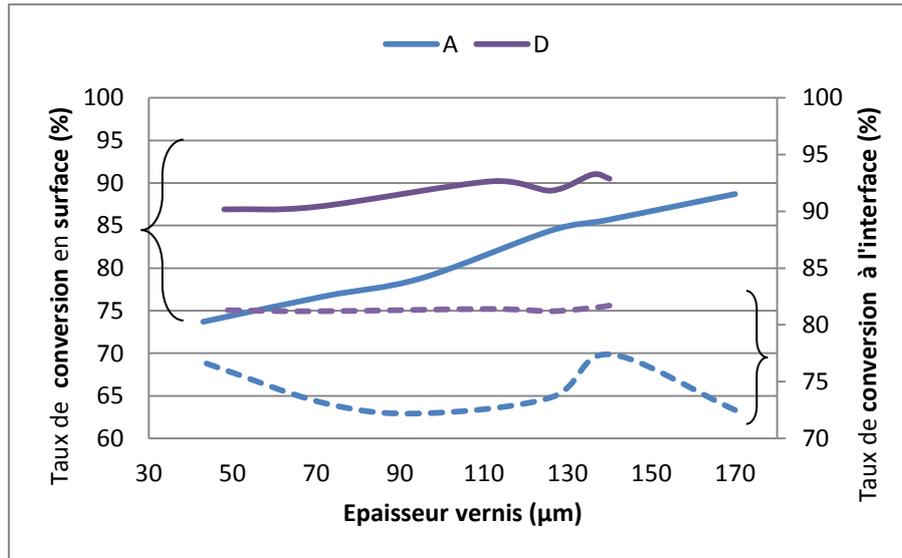


Figure 102 : Taux de conversion du vernis en surface et à l'interface en fonction de l'épaisseur de vernis (sous deux conditions différentes)

L'analyse par microscratch test, et par observation des contraintes au sein du système, s'est faite sur des applications réticulées selon les conditions de l'essai A et D uniquement.

La charge critique est de plus en plus élevée avec l'épaisseur (Figure 103). Cette même observation a pu être faite par d'autres auteurs [45], [63] qui ont étudié des revêtements sur polycarbonate.

Dans notre cas, la charge critique est multipliée par plus de 2 lorsque le vernis passe de 12µm à 30µm, jusqu'à complètement disparaître pour un vernis de 90µm, en ne laissant qu'une fracture ductile. La présence du vernis apporte une fragilité au système puisque des craquelures apparaissent. A partir d'une certaine épaisseur, le vernis peut absorber les contraintes dû au test de rayure d'où la disparition des craquelures. L'indenteur ne pénètre que dans le vernis (profondeur d'indentation $P_d = 69\mu\text{m}$) Il y aussi un changement dans l'allure des craquelures. A faible épaisseur, les chevrons sont en « pointes » puis deviennent plus « ronds » à forte épaisseur. Ceci traduit la plus grande homogénéité du réseau, les fissures sont moins restreintes et vont se propager dans n'importe quelle direction.

Le même phénomène est observé au niveau du retour élastique (Figure 104). Il se rapproche des 90-100% pour un vernis de 90µm environ. Le système est alors plus homogène. La simple présence du vernis améliore le retour élastique du polycarbonate seul.

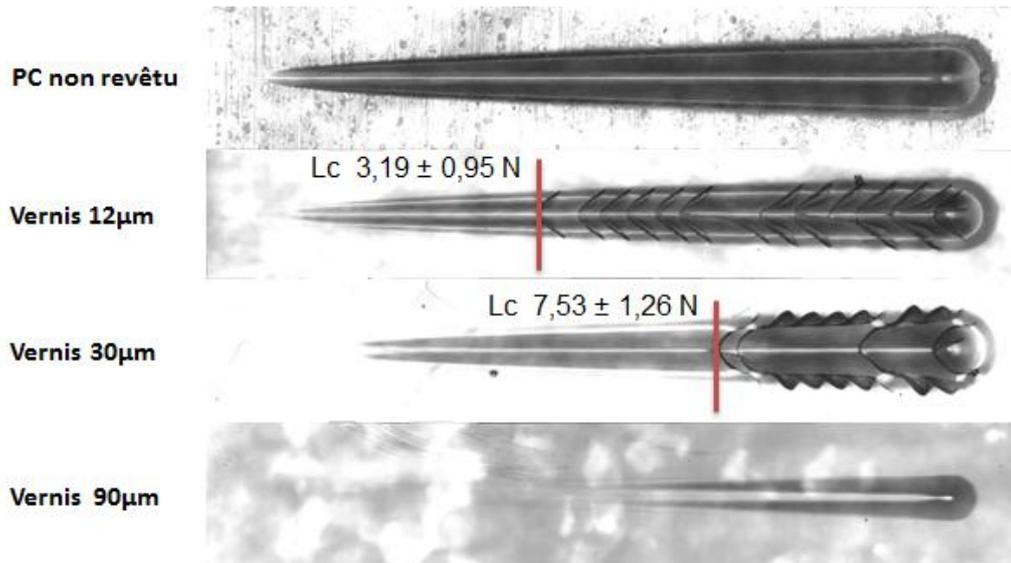


Figure 103 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis réticulé en fonction de son épaisseur

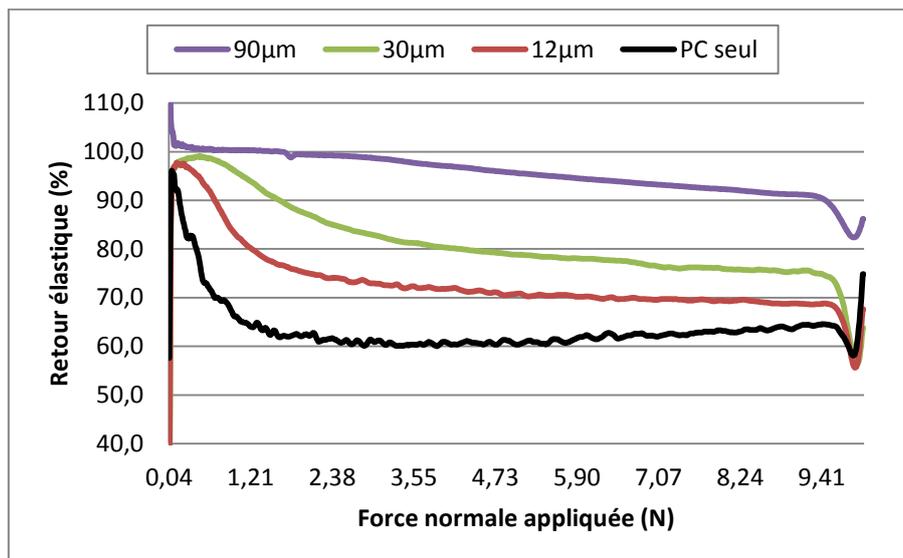


Figure 104 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée et de l'épaisseur du vernis

Au niveau du process, le fait de travailler avec une épaisseur de 40µm, ne modifie pas significativement la température du vernis pendant et après l'irradiation. L'écart de température entre un vernis à 12µm et un à 40µm est très faible (inférieur à 5°) (Figure 105).

Il n'y a pas non plus d'impact au niveau des contraintes internes du matériau. (Figure 106). Elles restent d'ordre II, quelle que soit l'épaisseur du vernis.

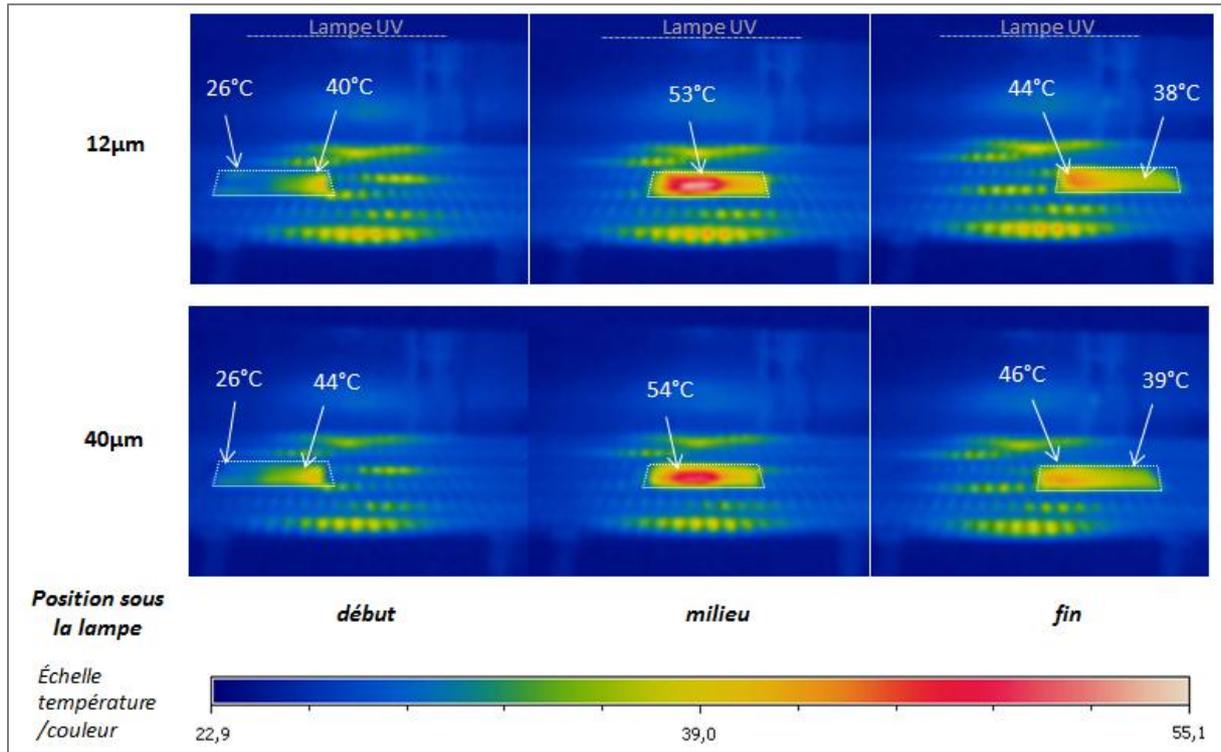


Figure 105 : Mesures thermiques de l'échantillon revêtu avec deux épaisseurs de vernis, passant sous la source UV (focalisée) à 2,76m/min et, à une distance de 15,9cm

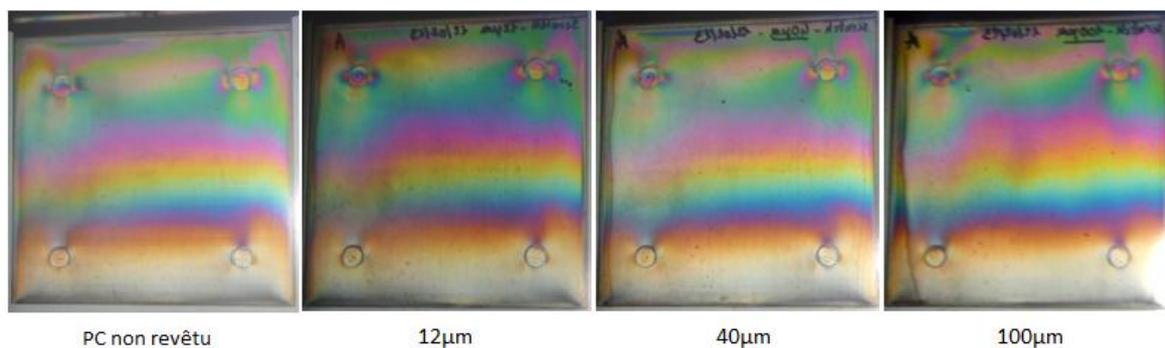


Figure 106 : Observations par photoélasticimétrie des contraintes du système vernis/polycarbonate en fonction de l'épaisseur du vernis

II.2. Réticulation à taux de conversion égal

Nous avons vu que plus l'épaisseur augmentait plus la résistance mécanique ainsi que le comportement élastique du matériau étaient améliorés. Par contre le fait d'augmenter l'épaisseur entraîne également une élévation du taux de conversion. Afin de déterminer l'impact de l'épaisseur seule, une deuxième série d'essai est réalisée en préparant des applications avec un taux de conversion constant quelle que soit l'épaisseur. Pour cela il faut réticuler à très forte dose UV, d'environ 5200mJ/cm², en faisant plusieurs passages sous la lampe. Le taux de conversion atteint est de 95%.

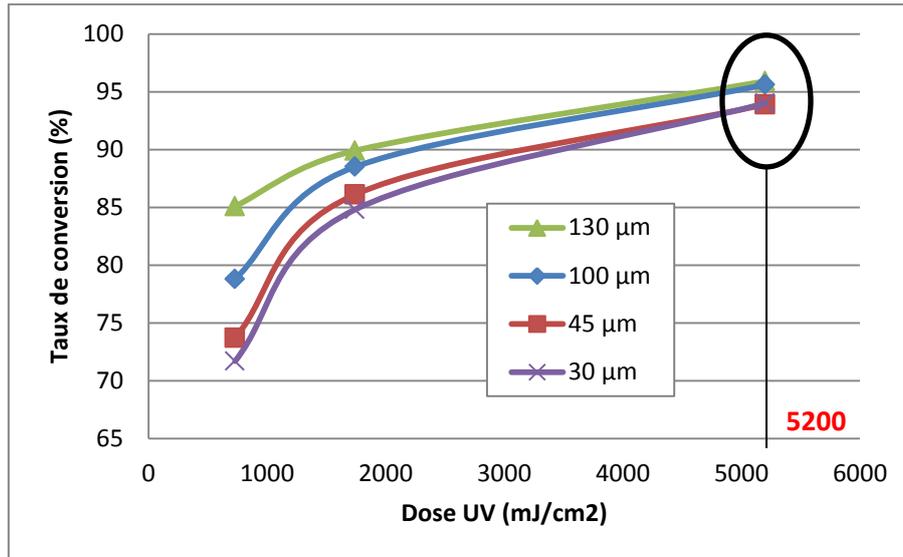


Figure 107 : Taux de conversion en surface en fonction de la dose UV et de l'épaisseur

Il apparait ainsi que l'augmentation de l'épaisseur est bien responsable de l'amélioration de la résistance à la rayure (Figure 108). Il y a une relation parabolique entre l'épaisseur et la charge critique (Figure 109). Un film plus épais dissipe mieux les contraintes. Pour une épaisseur supérieure à 80µm, les ruptures fragiles disparaissent pour laisser place à une rupture ductile ce qui se voit aussi sur l'évolution du retour élastique (Figure 110).

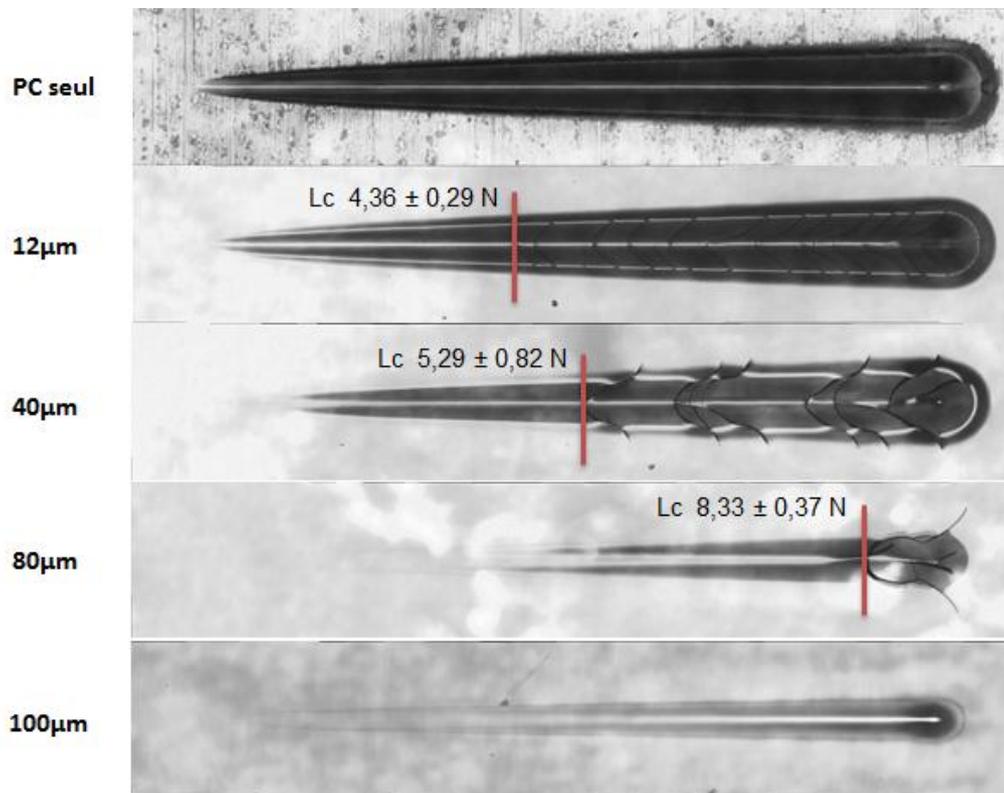


Figure 108 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis réticulé en fonction de son épaisseur

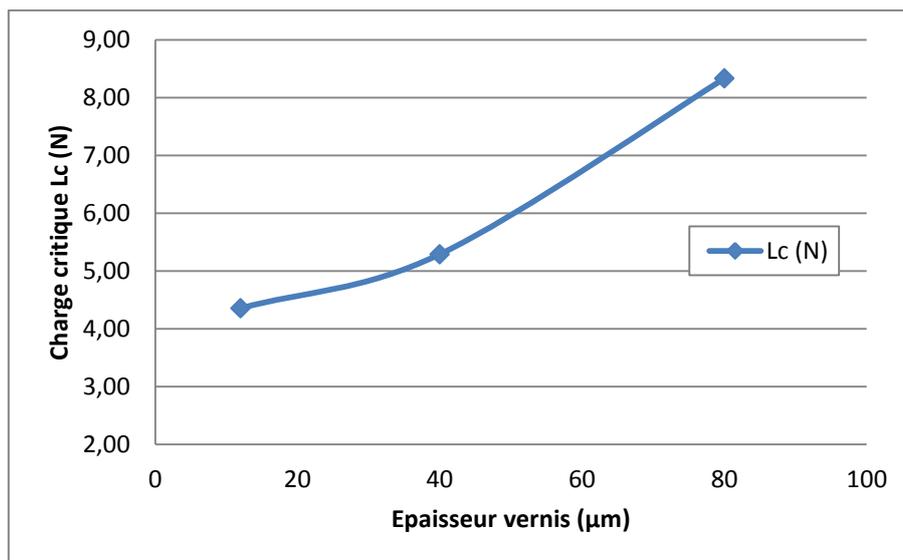


Figure 109 : Evolution de la charge critique en fonction de l'épaisseur du vernis

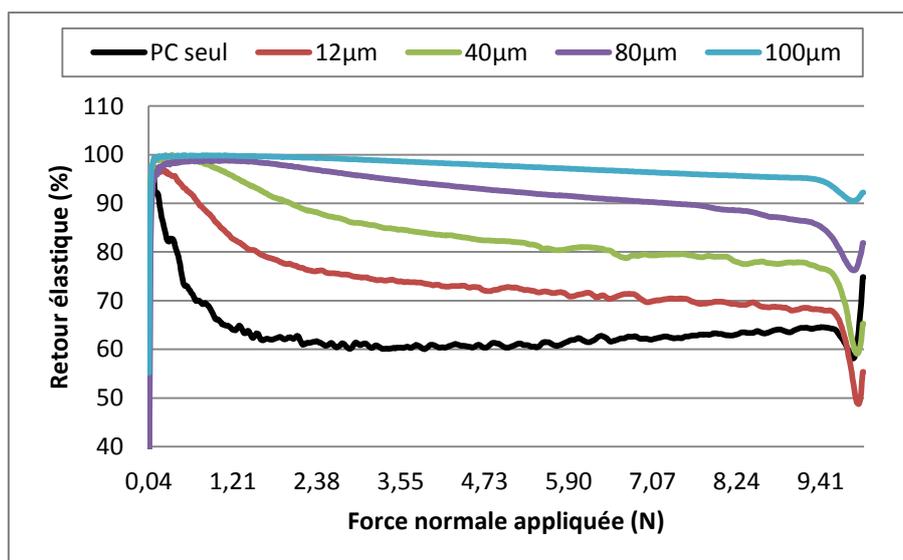


Figure 110 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée et de l'épaisseur du vernis

III. Angle d'inclinaison du support

Les essais précédents ont été conduits sur des plaques, la réticulation est donc relativement homogène sur toute la surface de la pièce. Le vernis est destiné à être appliqué sur des pièces en 2D ou 3D, elles présentent donc des angles d'inclinaisons. Nous nous sommes donc intéressés à l'impact que pouvait avoir l'angle d'inclinaison du support sur les propriétés du vernis.

Pour cela le vernis est appliqué sur des plaques de façon horizontale, puis elles sont placées sur des supports métalliques d'angles connus (30°, 45° et 75°). La réticulation est réalisée sous une ampoule focalisée, à une distance de 15,9cm et à une vitesse de 9,3 m/min. Les mesures UV ainsi que l'analyse du taux de conversion et de la résistance mécanique, sont réalisées en différents points de la plaque : au niveau bas, au centre et en haut, pour traduire l'homogénéité de la réticulation (Figure 111).

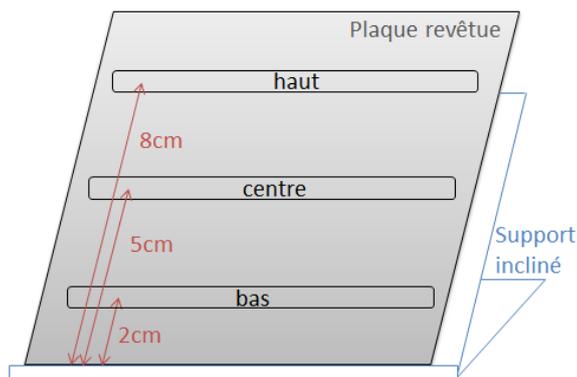


Figure 111 : Schéma représentant les 3 zones de mesure du taux de conversion sur l'application

Les mesures UV permettent dans un premier temps de montrer la dépendance de la dose UV et du pic d'irradiance avec l'angle d'inclinaison du support, mais aussi avec la position sur la plaque (Tableau 21).

Position sur la plaque		bas		centre		haut	
Dose UV / Pic d'irradiance		mJ/cm^2	mW/cm^2	mJ/cm^2	mW/cm^2	mJ/cm^2	mW/cm^2
Angle d'inclinaison	0°	524	920	536	956	527	964
	30°	468	1112	507	1501	577	2063
	45°	364	1000	409	1385	528	2613
	75°	187	566	204	902	253	1938

Tableau 21 : Valeurs de dose UV et de pic d'irradiance mesurées pour différents angle d'inclinaison du support et en plusieurs positions sur le support

Cette différence d'irradiation, entraîne des taux de conversion en surface de plus en plus faible à mesure que l'angle augmente (Figure 112). Il y a également une disparité au niveau de l'homogénéité de la réticulation. La position centrale sur la plaque correspond au taux de conversion le plus élevé. Ceci est lié à la fois à l'irradiation UV et à l'épaisseur du film. L'augmentation de la dose UV et du pic d'irradiance à l'approche de la lampe permet d'expliquer la valeur de taux de conversion plus importante en haut qu'en bas. Par contre il est inférieur à celui mesuré au centre, du fait d'une épaisseur réelle plus faible (Tableau 22). En effet comme l'a montré le paragraphe précédent, le taux de conversion augmente avec l'épaisseur, car l'inhibition de l'oxygène est moins importante. Ceci est vrai si l'on considère l'épaisseur réelle appliquée et non l'épaisseur irradiée, c'est-à-dire qui est vue par le rayonnement. En effet cette dernière augmente avec l'angle d'inclinaison, qui lui est responsable de la diminution du taux de conversion.

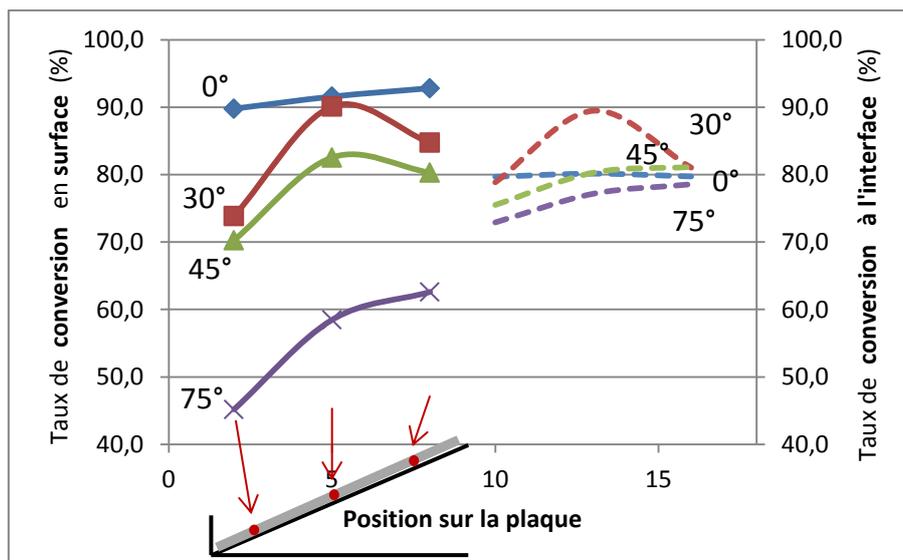


Figure 112 : Taux de conversion en surface et à l'interface de film de M5050 réticulés sur support non incliné et inclinés (30°, 45° et 75°)

Position sur la plaque		Épaisseur réelle du film appliqué / Épaisseur irradiée (µm)					
		bas		centre		haut	
Angle d'inclinaison	0°	151		157		178	
	30°	148	171	160	184	94	108
	45°	150	212	129	182	93	131
	75°	147	568	111	427	76	292

Tableau 22 : Épaisseur du film déposée et épaisseur selon la position sur l'application et l'angle d'inclinaison

Les différences d'épaisseur sont dues à l'inclinaison du support qui entraîne l'écoulement du vernis. La position basse est alors la plus défavorable. Malgré sa forte épaisseur, le rayonnement n'est pas assez fort pour augmenter le taux de conversion. C'est l'inverse au niveau du haut de l'application. La forte irradiation permet de compenser l'influence de sa faible épaisseur. Le taux de conversion est ainsi supérieur à celui en position basse. Il est cependant inférieur à celui au centre à cause d'une épaisseur plus faible. La position centrale est optimum car elle allie une forte épaisseur avec un rayonnement UV important.

Si l'on regarde uniquement l'impact de l'inclinaison, il apparaît que l'augmentation de l'angle diminue le taux de conversion, surtout en surface. La réticulation à l'interface est moins dépendante de l'inclinaison. Pour des angles de 30° et 45°, la réticulation est homogène dans l'épaisseur puisque les valeurs de taux de conversion en surface et à l'interface sont proches. Mais le revêtement polymérisé avec un angle de 45° présente une surface facilement rayable, ce qui traduit une réticulation en surface non complète. Par contre pour un angle de 75° la réticulation n'est pas complète ($\leq 60\%$), la surface du vernis reste collante. A cet angle, il y a un effet de réflexion des rayons UV sur le verre qui entraîne un plus haut taux de conversion à l'interface qu'en surface.

Remarque : On peut noter que la réticulation est suffisante pour ne pas provoquer une surface collante, à partir de 70% de conversion en surface.

L'analyse plus en détail de l'évolution du taux de conversion en fonction de l'angle d'inclinaison est décrite pour la position centrale (Figure 113). Jusqu'à 30° d'inclinaison, la conversion reste la même. Au-delà il y a un déclin du taux de conversion qui correspond à la diminution de la dose UV.

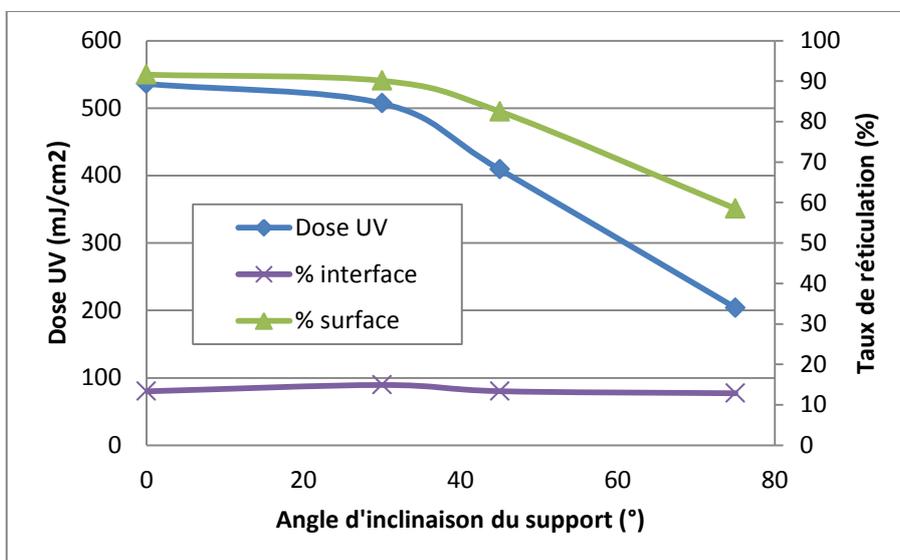


Figure 113 : Evolution de la dose UV et du taux de conversion (en surface x et à l'interface ▲) au centre de l'application, en fonction de l'angle d'inclinaison du support

Par la suite nous avons comparés la réticulation obtenue pour des supports inclinés à différents angles et à différents endroits de la plaque, avec des supports horizontaux pour ces mêmes positions (Figure 114).



Figure 114 : Schéma de correspondance entre les mesures sur support incliné et support horizontaux

Le taux de conversion sur support incliné est moins élevé que sur support horizontal, et moins homogène (Figure 115). A 30° la réticulation en surface est presque équivalente. Le fait de travailler avec des supports inclinés, réduit l'absorption d'UV par le revêtement.

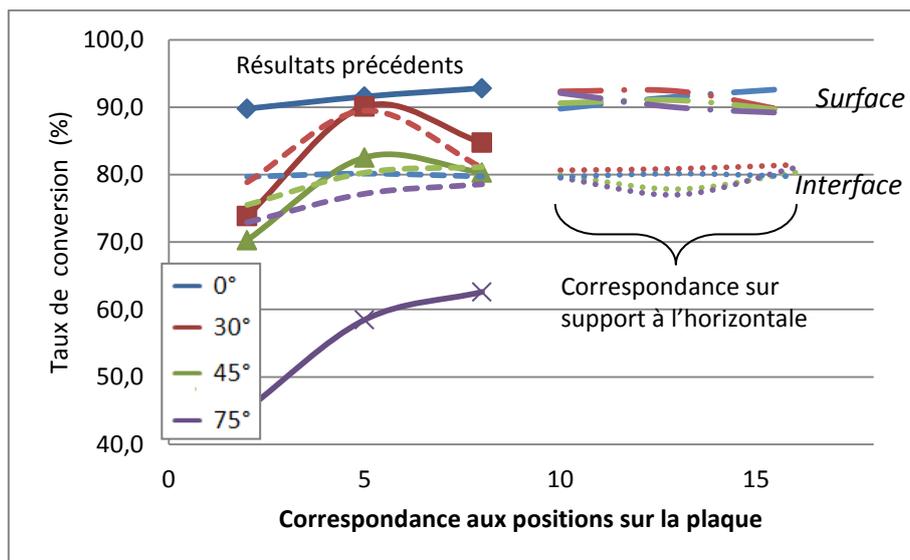


Figure 115 : Comparaison des taux de conversion de films réticulés sur supports inclinés et horizontaux

Les meilleurs résultats de résistance mécanique sont obtenus pour une inclinaison de 30°, qui sont proches de ceux pour un support horizontal (0°) (Figure 116 & Figure 117). Les applications à 45° et 75° n'ont pas donné une réticulation parfaite. A 45°, le vernis est rayable et collant à 75°. C'est pourquoi ils présentent de très faibles charges critiques et des craquelures très nombreuses et rapprochées (Figure 118 & Figure 119).

L'impact de la position sur la plaque se voit très nettement sur les sillons. Le point le plus bas de la plaque donne les moins bons résultats, aussi bien au niveau de la charge critique faible que du nombre de craquelures formées, du fait d'un taux de conversion plus faible à cet endroit.

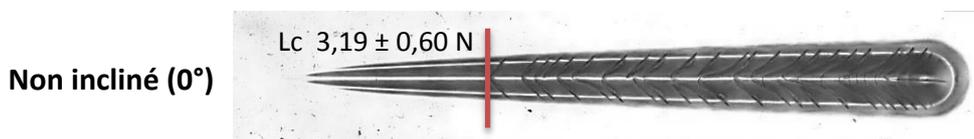


Figure 116 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis, réticulé sous ampoule focalisée, sur support non incliné (0°)

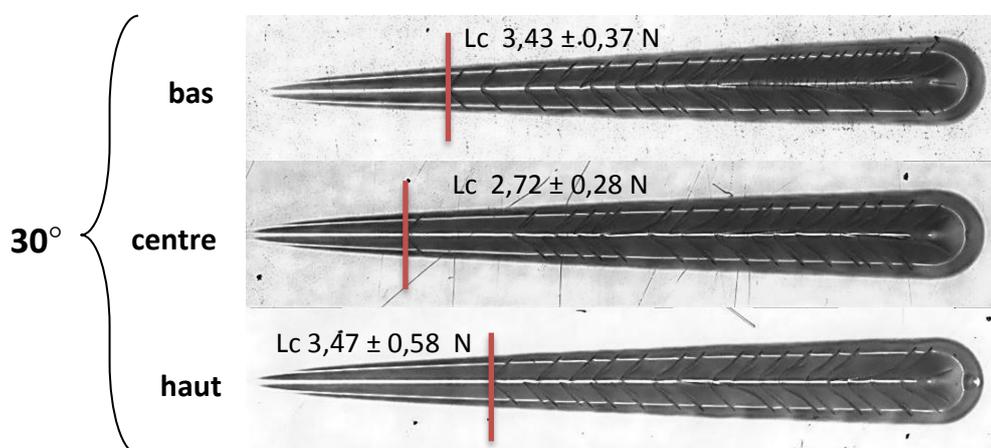


Figure 117 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis, réticulé sous ampoule focalisée, en fonction de la position sur la plaque inclinée à 30°

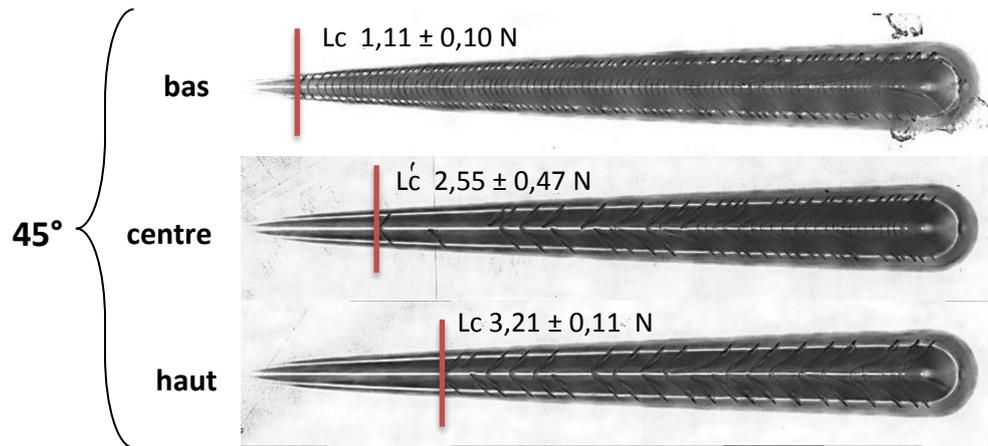


Figure 118 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis, réticulé sous ampoule focalisée, en fonction de la position sur la plaque inclinée à 45°

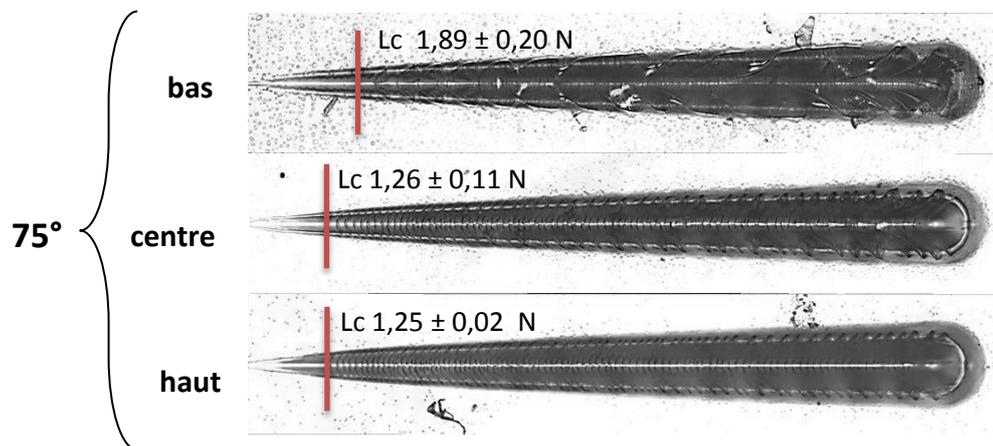


Figure 119 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis, réticulé sous ampoule focalisée, en fonction de la position sur la plaque inclinée à 75°

De la même façon que pour la résistance mécanique, le retour élastique est le meilleur pour un support horizontal (0°) et incliné à 30°, mais seulement au niveau bas car c'est à peu près à la même distance de la lampe (Figure 120). Les autres mesures donnent des valeurs beaucoup plus faibles de retour élastique, ce qui traduit l'inhomogénéité de l'application. Peu importe l'angle les recouvrements élastiques sont du même ordre.

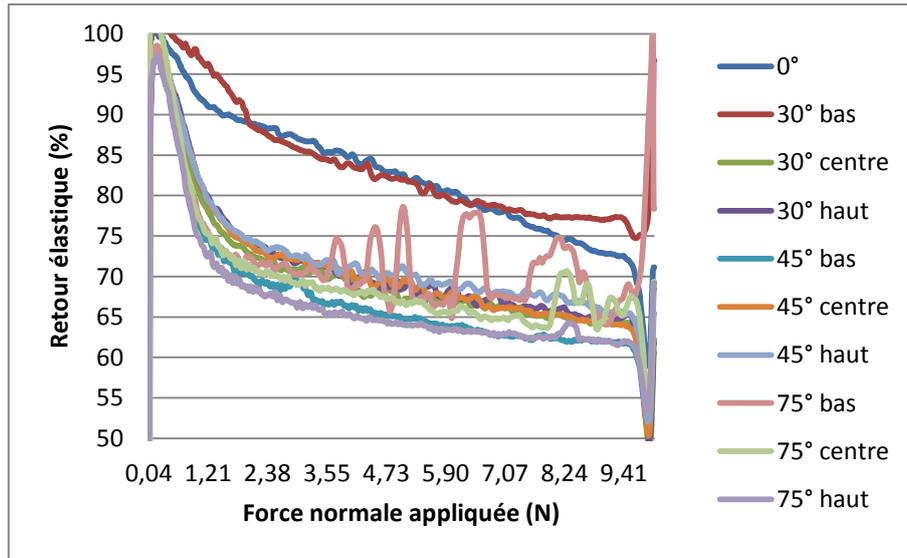


Figure 120 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée et de l'angle d'inclinaison du support

IV. Rôle d'un chauffage par infrarouge avant la réticulation UV

Une étude menée par Noh et Lee [4] sur un système à double réticulation a montré l'influence d'un chauffage thermique allié au séchage UV, sur les propriétés du revêtement. Le fait de chauffer l'application avant la réticulation UV est très souvent utilisé dans l'industrie et est appelée flash-off. Il permet de tendre et d'homogénéiser le film.

Nous nous sommes intéressés à l'effet d'un flash-off par infrarouge sur notre système, bien que dans notre cas la réticulation ne nécessite pas forcément un séchage thermique. Deux modules IR (Heraeus) sont disponibles sur le banc d'essai, un module d'infrarouges (IR) courts (de 0,76 à 2 μ m) et un d'infrarouge moyens (de 2 à 4 μ m). Les applications sont réalisées à 12 μ m sur polycarbonate. Plusieurs puissances et temps d'exposition ont été testés avec les deux modules IR (Tableau 23). Les unités de puissance des deux modules sont des unités arbitraires et réglées par variateur allant de 0 à 10.

Dans un premier temps, de simples observations de l'aspect de la plaque sont réalisées. Il apparaît qu'une exposition trop longue (~5min) sous les IR crée un voile blanc sur l'application, et si l'on ajoute une puissance trop importante, la plaque commence à se ramollir et se dégrade (Figure 121). Il s'agit d'une dégradation du polycarbonate que nous avons mise en évidence par un essai en conditions extrêmes : sous puissance maximale pendant 1 min (Figure 122). Il y a apparition de bulles dans le support qui vont ensuite remonter à la surface et être piégées par le vernis. Les essais 4 et 8 n'ont pu être analysés par microscratch test.

N° essai	Type d'infrarouge	Puissance (unités arbitraires)	Durée d'exposition	Observations
1	IR courts	2	1 min	RAS
2		4	1 min	RAS
3		2	5 min	Voile blanc au centre de la plaque
4		4	5 min	Voile blanc + plaque ramollie (tordue par le convoyeur)
5	IR moyens	3	1 min	RAS
6		5	1 min	RAS
7		3	5 min	Voile blanc
8		5	5 min	Voile blanc + plaque ramollie (tordue par le convoyeur)

Tableau 23 : Paramètres des essais sur l'étude d'un flash off par infrarouge, et observations correspondantes

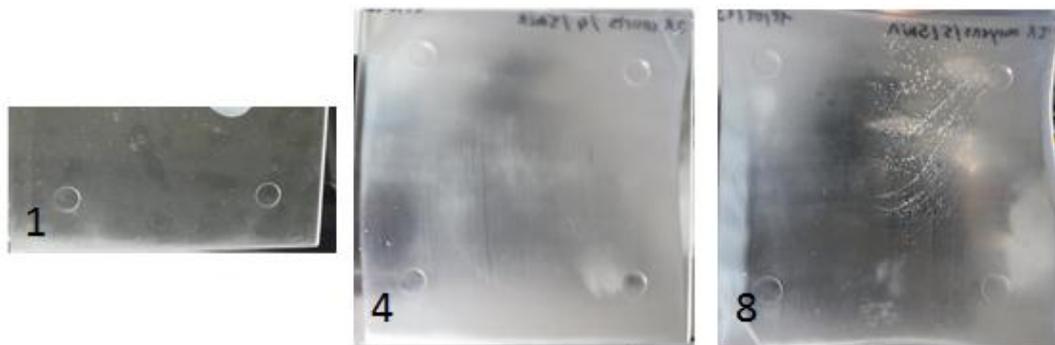


Figure 121 : Observations d'un voile blanc et d'apparitions de bulles pour une exposition trop longue sous des IR trop puissants (essais 4, et 8) en comparaison avec une exposition plus courte et une puissance IR réduite (essai 1)



Figure 122 : Essai sous les IR courts (10 u.a.) pendant 1min (cas extrême)

Nous allons par la suite nous intéresser plus spécifiquement aux IR courts, puis moyens.

IV.1. Infrarouges courts

L'utilisation d'IR courts permet d'augmenter la charge critique (Figure 123). Une irradiation pendant une minute à puissance faible permet de multiplier par 2 la charge critique et de diminuer le nombre de craquelures. Par contre dès que le temps d'exposition et/ou la puissance augmente, les fissures sont beaucoup plus nombreuses et rapprochées, et la charge critique diminue. La même évolution se retrouve pour le retour élastique, bien meilleur dans l'essai 1 (Figure 124).

Ceci est dû au fait que l'utilisation d'IR permet d'augmenter la température du système et donc la mobilité des chaînes. Dès lors que la durée d'irradiation ou la puissance augmente, cette température est trop importante et le PC commence à se dégrader, à dégazer. Ces bulles sont autant d'amorces de ruptures pour le système.

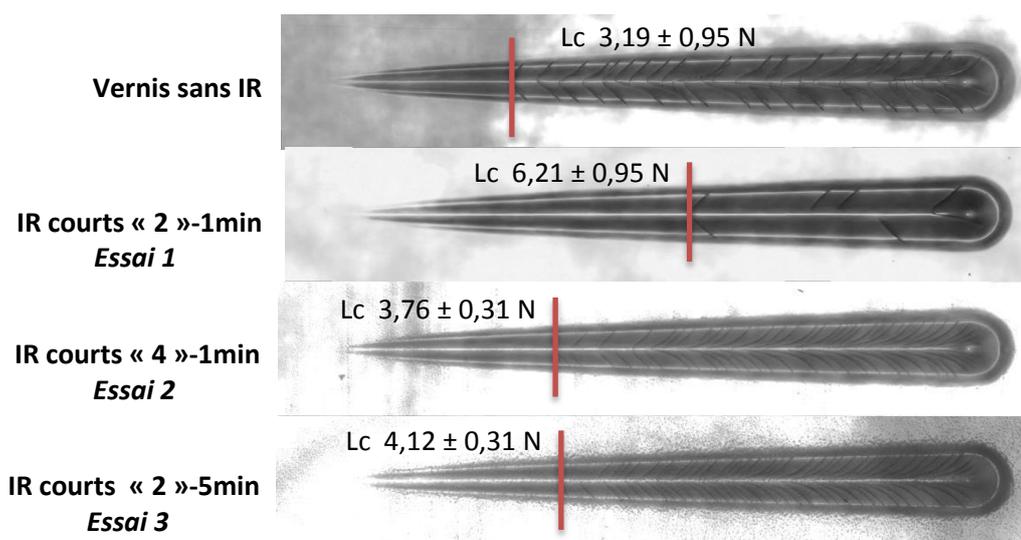


Figure 123 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis réticulé en fonction du temps et de la puissance relative d'irradiations sous infrarouges courts

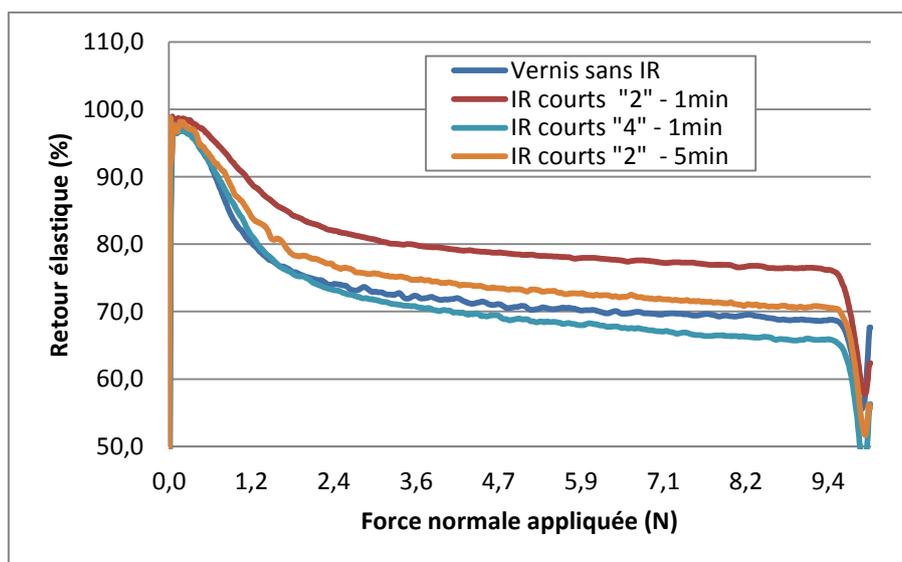


Figure 124 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée selon le temps resté sous les infrarouges courts et leur puissance relative

IV.2. IR moyens

Le flash off par IR moyens présente les mêmes résultats qu'avec les IR courts (Figure 125 & Figure 126). L'essai 5 à faible puissance et temps d'exposition de 1min, montre la charge critique et le retour élastique les plus élevées. Encore une fois la surface devient grainée, bullée si la puissance et le temps d'exposition sont trop élevés (essai 7), ce qui est dû à la température trop élevée.

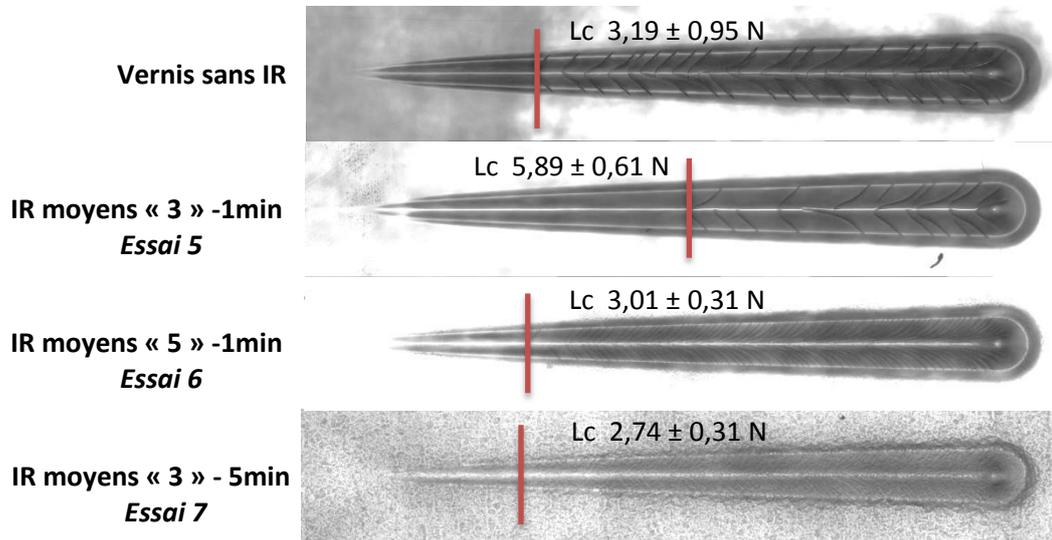


Figure 125 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis réticulé en fonction du temps et de la puissance relative d'irradiations sous infrarouges moyens

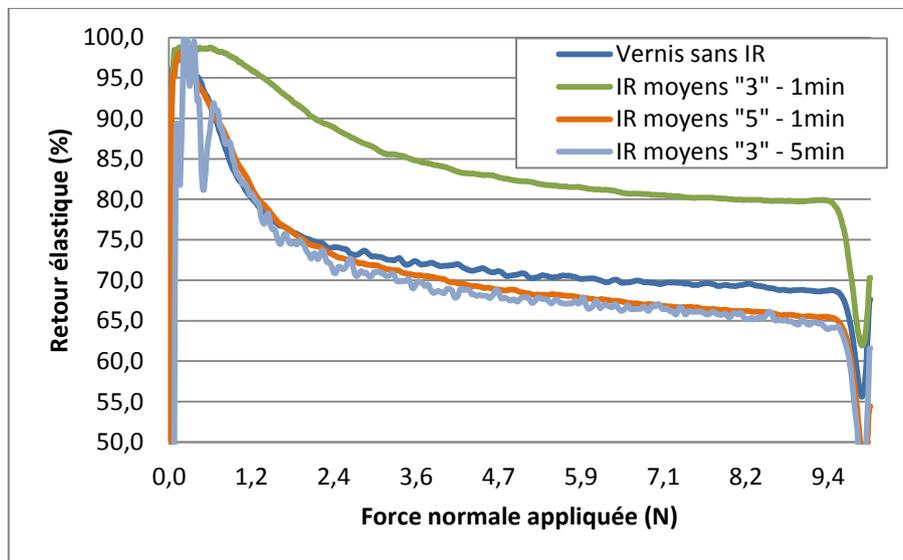


Figure 126 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée selon le temps resté sous les infrarouges moyens et leur puissance relative

IV.3. Conclusion

Le chauffage par infrarouge du système vernis/PC permet d'améliorer sa résistance mécanique et comportement élastique, traduit par le retour élastique. Les conditions optimales sont une puissance faible et un temps d'exposition d'une minute afin d'avoir une charge critique aux alentours de 6N, quels que soient les IR utilisés. (Figure 127) Les IR courts permettent d'obtenir une charge critique supérieure à 6N alors que les IR moyens donnent le retour élastique le plus élevé, supérieur ou égal à 80% pour n'importe quelle charge appliquée. (Figure 128)

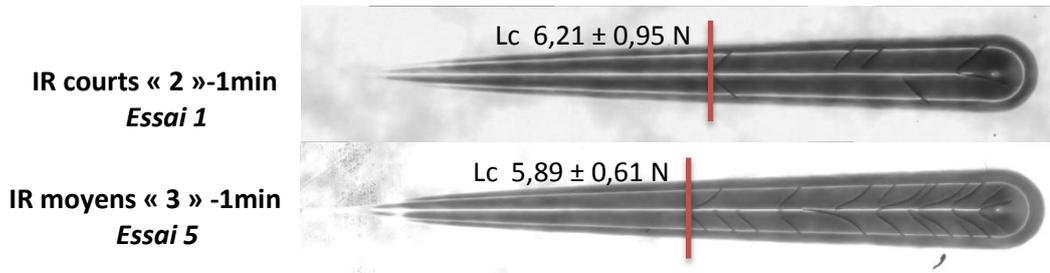


Figure 127 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis réticulé pour les deux meilleurs essais (1 et 5)

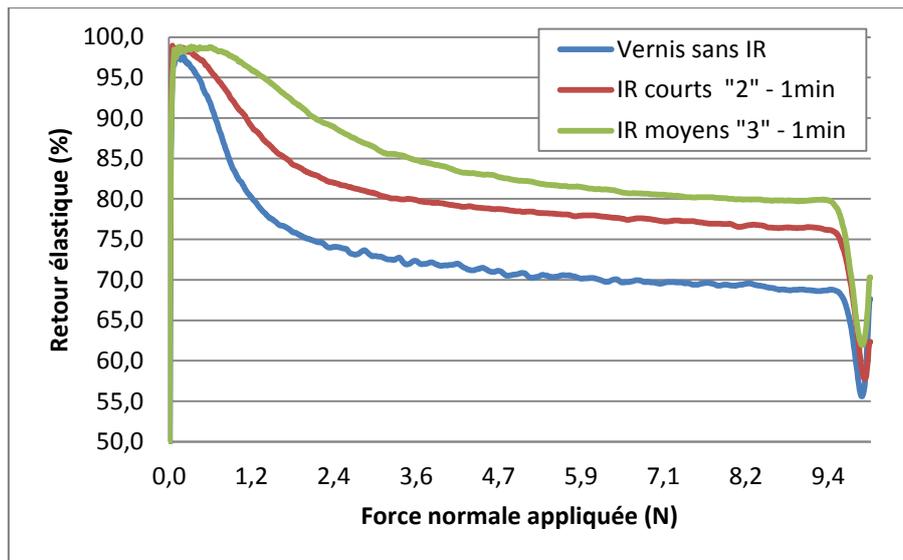


Figure 128 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée et du type d'infrarouge (court ou moyen)

L'utilisation d'IR permet d'améliorer l'accroche du vernis sur le polycarbonate. En effet le fait de chauffer permet d'augmenter la fluidité du système et augmente l'interaction entre les chaînes. L'observation par AFM de coupes cryo-ultramicrotomiques d'échantillons non chauffés a montré la juxtaposition des deux matériaux. L'interphase n'était cependant pas facilement localisable. (voir chapitre 5 III.3)

De nouvelles observations ont été réalisées avec les applications des essais 1 et 5. (Figure 129) Il apparaît deux surfaces différentes sur l'essai 1, qui correspondent au vernis et au support. Mais contrairement aux images de la figure 54 (chapitre 5-III.3) elles ne semblent pas être simplement juxtaposées. La limite entre les deux est beaucoup plus floue. Ce qui peut signifier la meilleure

interpénétration. Pour l'essai 5, l'interprétation est difficile puisque la différence entre le vernis et le support n'est quasiment plus observable.

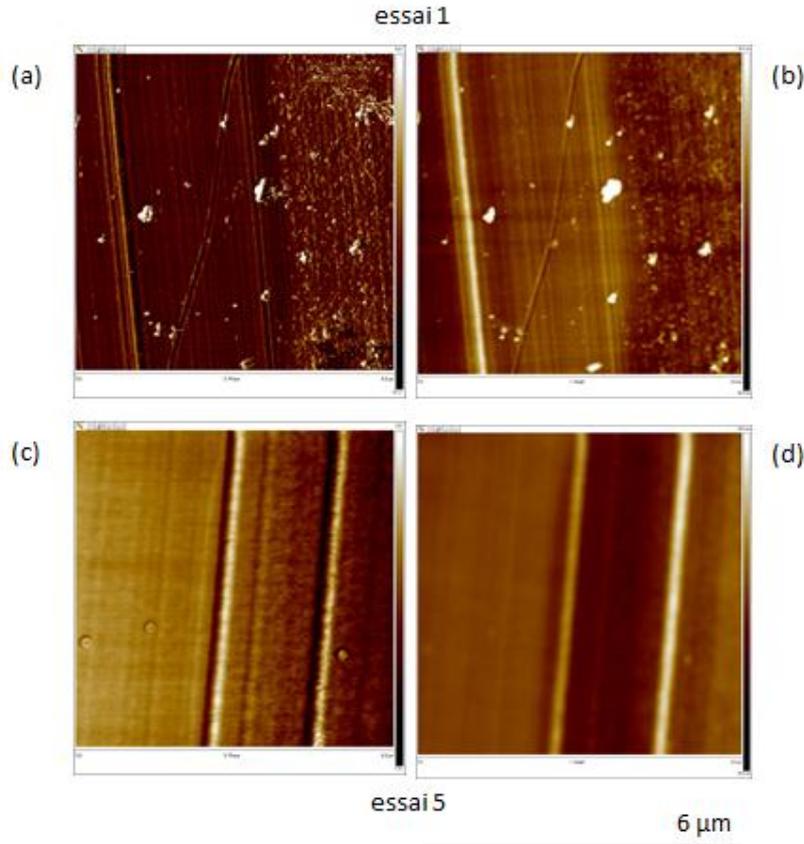


Figure 129 : Images AFM (mode tapping) de coupes par cryo-ultramicrotomie en phase (a et c) et topologie (b et d) des essais 1 et 5

Si la puissance est trop forte et/ou le temps d'exposition trop long (5min), le polycarbonate commence alors à se dégrader entraînant la formation de bulles à la surface du vernis et donc une certaine opacité. Cet aspect grainé joue un rôle prépondérant dans la résistance à la rayure. En effet lorsque l'on réalise un test au microscratch sur une zone opaque de l'essai 3 des fissures apparaissent (Figure 130). Par contre si l'on refait le test sur une zone transparente de ce même essai, il n'apparaît qu'une déformation ductile sans craquelures et la surface est non bullée. Le retour élastique est également très nettement supérieur (Figure 131).

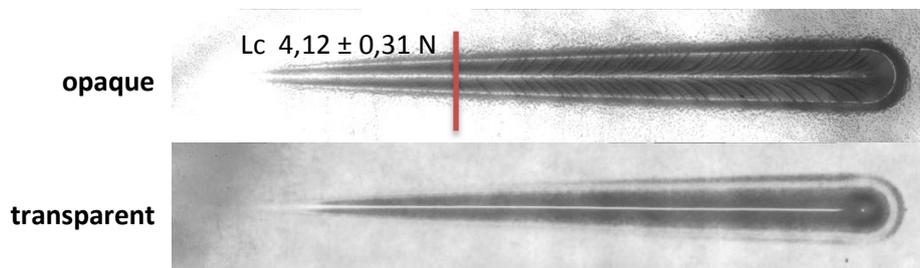


Figure 130 : Aspects du sillon du scratch test et charges critiques pour le vernis réticulé en fonction de la zone de mesure de l'essai 3 (IR courts « 2 » - 5min)

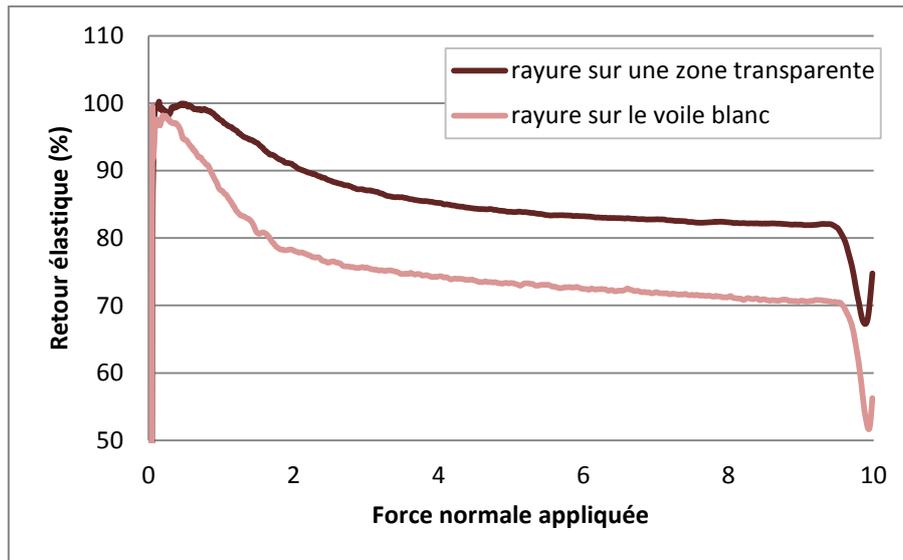


Figure 131 : Evolution du retour élastique en fonction de la force normale appliquée et de la zone de mesure (sur surface bullée avec un « voile blanc » ou sur surface transparente sans bulles)

Il faut donc affiner la puissance des IR et le temps d'exposition pour obtenir la meilleure résistance mécanique et le comportement le plus élastique.

V. Préchauffage du système vernis/PC

Nous avons montré précédemment que le chauffage par infrarouge permettait l'amélioration de la résistance à la rayure et du comportement élastique. Nous nous sommes donc intéressées à l'impact du préchauffage du vernis et/ou du support. En effet c'est également souvent utilisé dans l'industrie pour fluidifier le vernis et améliorer le tendu et l'accroche.

L'étuvage du PC non avant l'application à 70°C montre une diminution des contraintes internes par rapport à un support à température ambiante (Figure 132).

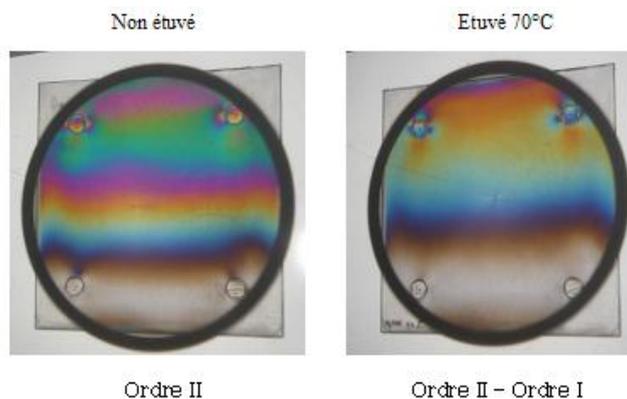


Figure 132 : Observation des contraintes du polycarbonate non étuvé et étuvé à 70° pendant 1h

4 essais sont réalisés (Tableau 24) avec une réticulation du vernis (12µm) sous une ampoule focalisée, à une distance de 15,9 cm et à une vitesse de 6,75 m/min. La dose UV et le pic d'irradiance ainsi obtenus sont de 760 mJ/cm² et 920 mW/cm².

	Température avant application (°C)	
	polycarbonate	Vernis
Essai A1	25	25
Essai A2	55	25
Essai A3	25	50
Essai A4	50	47

Tableau 24 : Paramètres des essais de préchauffage du système (essais A1 à A4)

L'application du vernis semble cette fois diminuer les contraintes internes par rapport à un support brut (Figure 133). Par contre, peu importe les conditions de préchauffage, il ne semble il y avoir aucune influence sur ces mêmes contraintes.

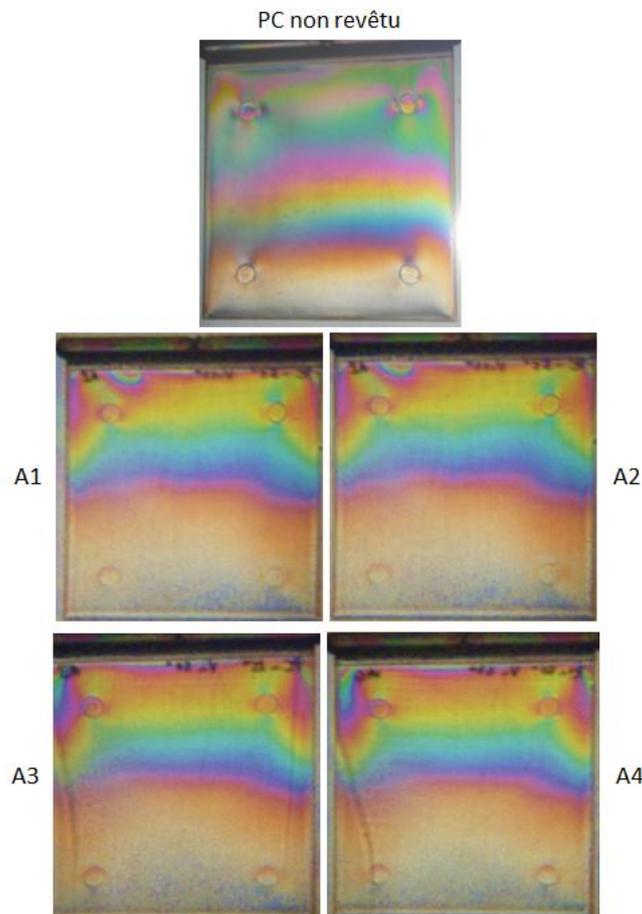


Figure 133 : Observation des contraintes du système PC/vernis dans différentes conditions de préchauffage.

Le fait de préchauffer le PC ou le vernis permet de diminuer la présence des craquelures (Figure 134). Le chauffage du support augmente de façon plus importante la charge critique par rapport au chauffage du produit. Les fissures sont aussi beaucoup moins nombreuses et plus fines. Préchauffer le vernis à 50°C environ a plus d'influence sur la résistance mécanique si le support est à température ambiante. Il n'y a presque plus d'effets si le support est aux alentours de 50°C.

Il n'y a par contre presque aucune influence sur les valeurs de retour élastique (Figure 135). Il semble seulement que chauffer à la fois le vernis et le polycarbonate donne le moins bon retour élastique des 4 essais, bien que les valeurs soient proches. Les 3 autres essais sont assez similaires avec un retour élastique légèrement meilleur pour un support à température ambiante et un vernis à 50°C avant l'application.

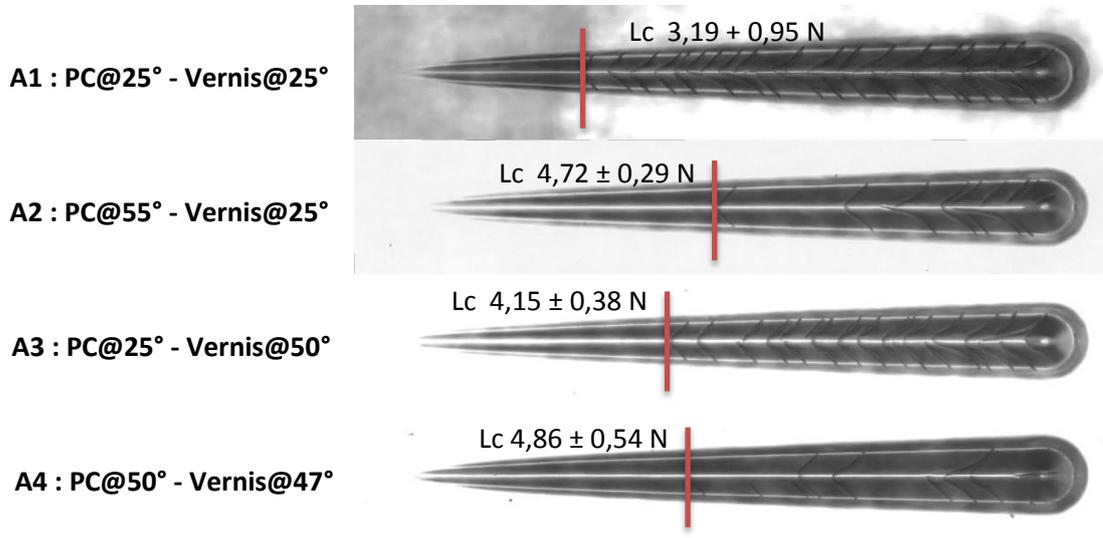


Figure 134 : Aspects du sillon et charges critiques pour le vernis en fonction du préchauffage du vernis et/ou du PC

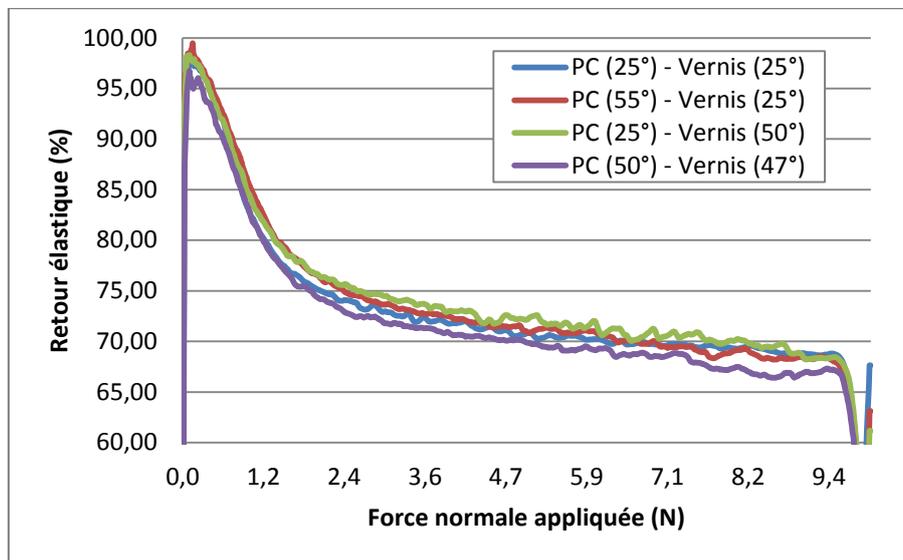


Figure 135 : Retour élastique du vernis M5050 (12µm) en fonction du préchauffage du vernis et/ou du PC

VI. Interphase vernis / polycarbonate

VI.1. Analyse du mouillage

L'angle de contact formé entre le vernis et le polycarbonate dès le dépôt de la goutte est inférieur à 90°, signe d'un bon mouillage, puis diminue jusqu'à 9° après 20 secondes de contact (Figure 136). Il apparaît également une augmentation du travail d'adhésion et du coefficient d'étalement au cours du temps (Figure 137). Les deux matériaux présentent donc une certaine interaction.

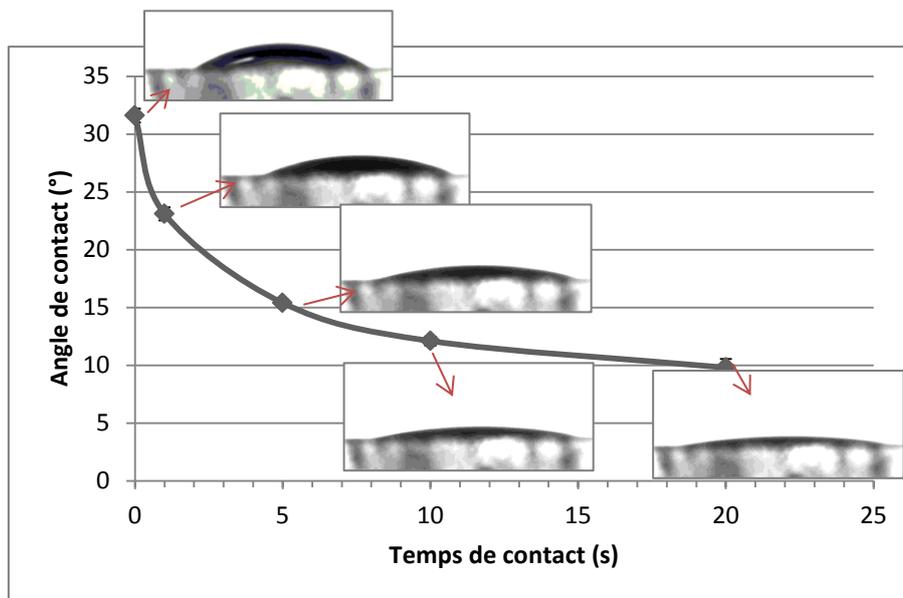


Figure 136 : Evolution de l'angle de contact du M5050 sur PC en fonction du temps (s)

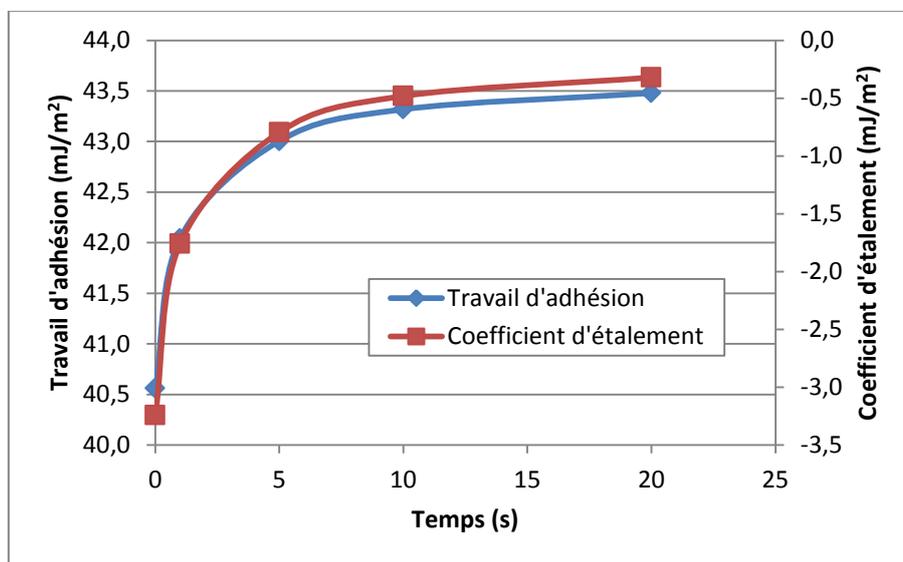


Figure 137 : Travail d'adhésion et coefficient d'étalement du vernis M5050 sur polycarbonate en fonction du temps de contact

Ces évolutions peuvent venir d'une solubilisation du liquide dans le support. Pour accentuer et vérifier le phénomène nous réalisons une nouvelle mesure avec uniquement les monomères de la formulation. En effet, ceux-ci sont responsables de la solubilisation du polycarbonate et permettent l'accroche du revêtement.

L'évolution de l'angle de contact et du travail d'adhésion des monomères présente deux zones (Figure 138 & Figure 139). Une première zone pour laquelle l'angle de contact chute fortement et passe de 35° à 20° en seulement 3s. Cette chute est due à la solubilisation du polycarbonate par le monomère et au début de l'interpénétration des chaînes. Il y a donc une certaine absorption du liquide par le support. Dans la deuxième zone, l'angle reste constant, c'est-à-dire que la solubilisation est à son maximum et l'interpénétration des chaînes fige le système. Ceci est visible lorsque l'on dépose une goutte sur le support que l'on essuie après différents temps de contact. Dans le cas du monomère 1, il apparaît une marque blanchâtre dès les premières secondes sur le polycarbonate, puis à partir de la quatrième minute la goutte se trouble et une empreinte en creux se forme (Figure 140). L'évolution de l'angle de contact et du travail d'adhésion du monomère 2 est moins brutale. De plus il n'apparaît de marque qu'à partir de 15s. La goutte se trouble après 5 minutes de contact mais aucun « creux » n'apparaît même après 12 minutes de contact.

Cette différence peut être liée à un plus grand encombrement de la molécule de monomère 2, qui aura ainsi plus de mal à interpénétrer les chaînes de polycarbonate.

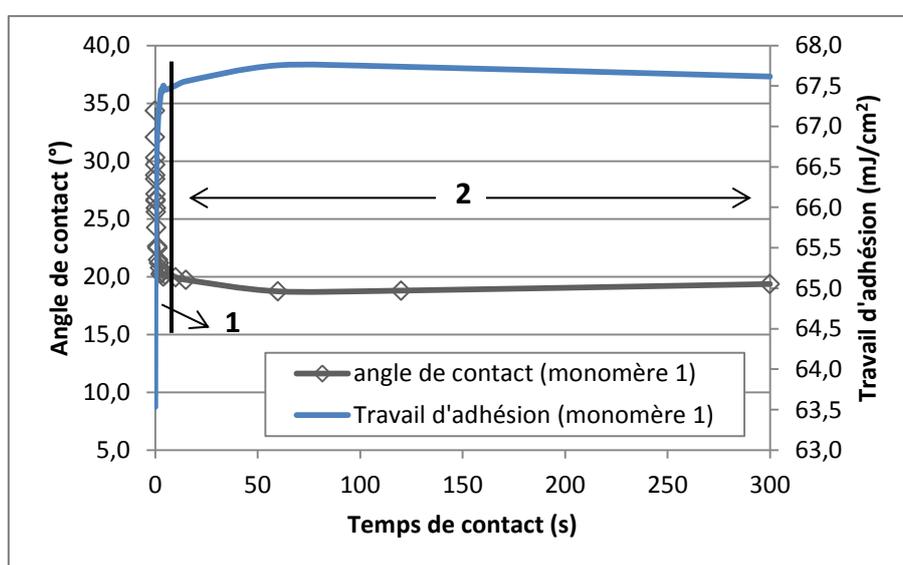


Figure 138 : Evolution de l'angle de contact et du travail d'adhésion du monomère 1 sur PC en fonction du temps de contact (s)

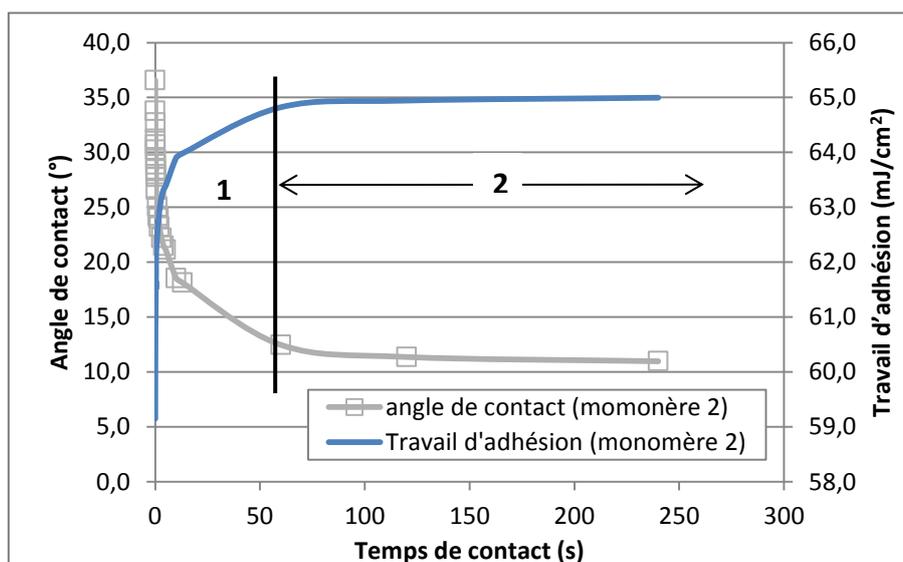


Figure 139 : Evolution de l'angle de contact et du travail d'adhésion du monomère 2 sur PC en fonction du temps de contact (s)

Remarque : Les valeurs d'angle de contact, de coefficient d'étalement et de travail d'adhésion pour le vernis, et les deux monomères en fonction du temps de contact sont donnés en annexe E.

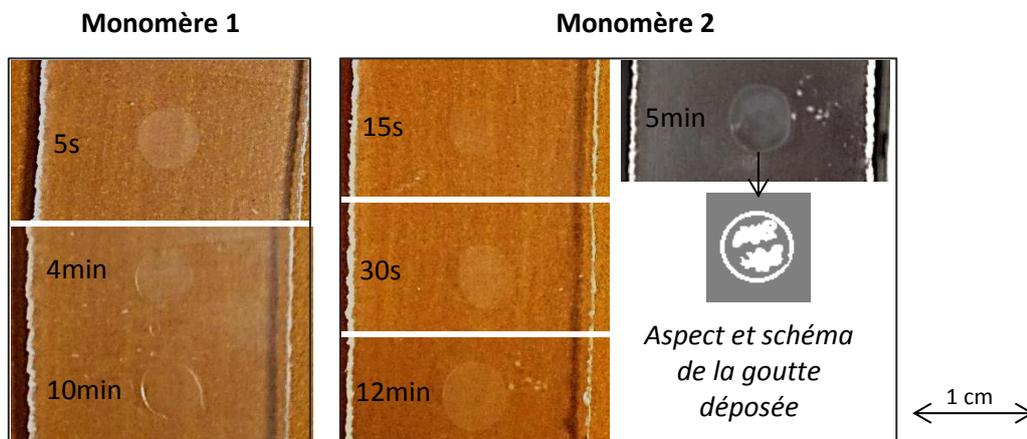


Figure 140 : Images de la marque laissée par une goutte de monomère (1 et 2) et de l'aspect d'une goutte de monomère 2 sur le polycarbonate pendant différents temps de contact

Une analyse par MEB de la trace laissée par le monomère 1, confirme la présence d'une empreinte en creux (Figure 141). Il semble y avoir un aspect en surface légèrement différent, une certaine rugosité apparaît, que l'on ne retrouve pas sur l'empreinte du monomère 2. La localisation de l'empreinte laissée est même difficile car il n'y a pas de démarcation franche.

Par la suite, la mesure du spectre par IRTF-ATR permet de vérifier qu'il y a bien eu une interpénétration entre le polycarbonate et le monomère. En effet en comparant le spectre du PC avec celui mesuré à l'endroit de l'empreinte, il apparaît une bande à 1720cm^{-1} (Figure 142). Cette bande se retrouve sur le spectre des monomères (1et 2) et correspond aux acrylates (Figure 143).

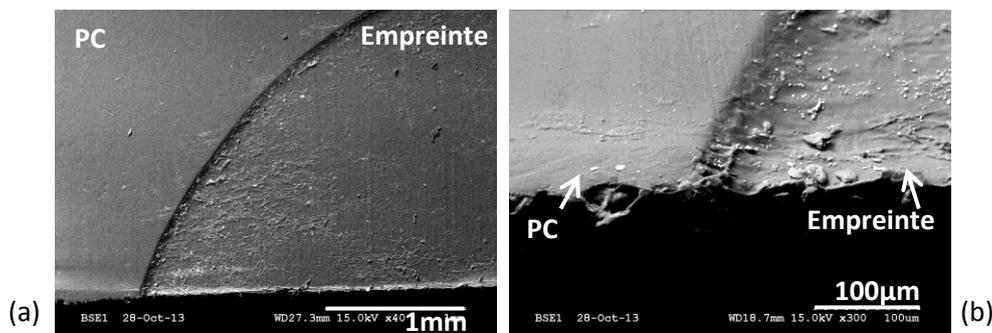


Figure 141 : Images MEB de l'empreinte laissée par le monomère 1 sur le polycarbonate après 10 minutes de contact : vue en surface (a) et à 45° (b)

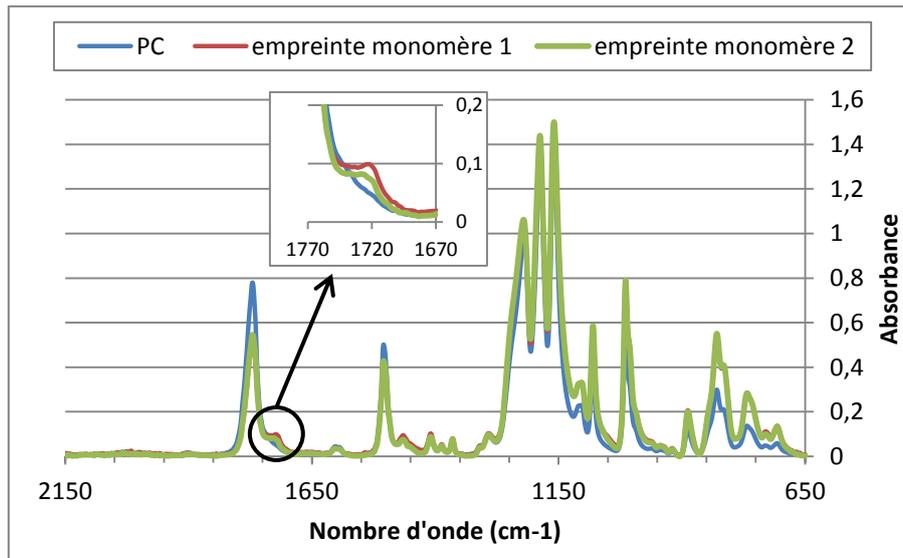


Figure 142 : Comparaison entre le spectre IR du polycarbonate et de ceux mesurés sur les marques laissées par les monomères 1 et 2 sur le PC

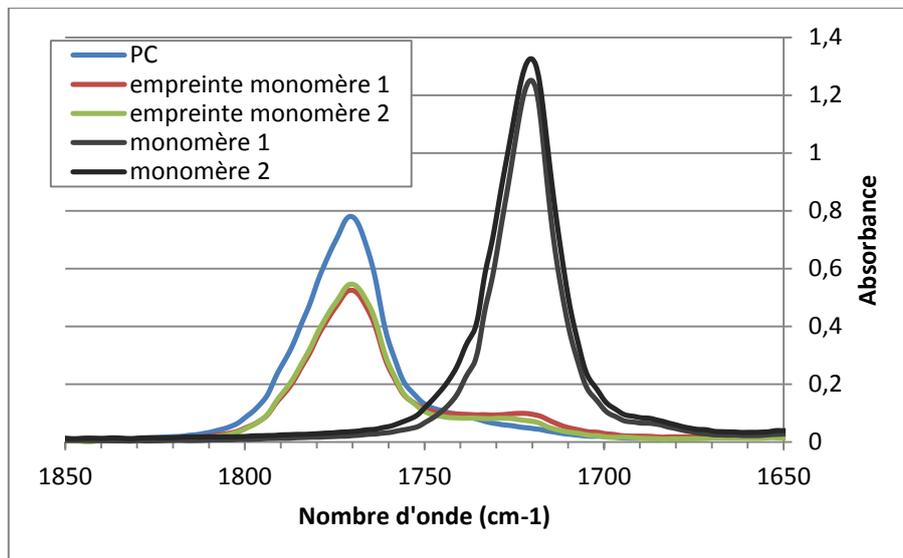


Figure 143 : Spectres IR (centrés sur la bande à 1720cm⁻¹) du polycarbonate, des empreintes laissées par les monomères et des monomères 1 et 2 seuls

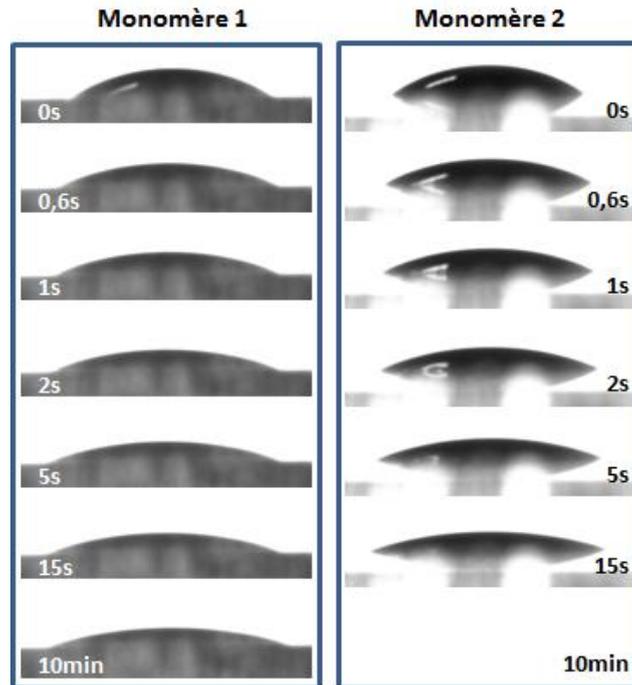


Figure 144 : Evolution à différents temps de contact des gouttes de monomères déposées sur le polycarbonate

VI.2. Observation de l'interphase

Lorsque l'on s'intéresse à l'observation de l'interphase, la technique de préparation de l'échantillon joue un rôle important. En effet, il est nécessaire d'obtenir une coupe nette pour permettre une observation précise.

Plusieurs méthodes de découpe de l'échantillon sont testées :

- Cryofracture manuelle : l'échantillon est plongé dans l'azote liquide puis fracturé à l'aide d'une lame
- Microtomie à température ambiante : découpe de la section de l'échantillon par microtome (Microm Heidelberg HM350)

Afin de discriminer ou non ces deux méthodes, une simple observation de l'état de l'échantillon par microscope électronique en balayage (MEB Hitachi S3500N) est réalisée (Figure 145). Le MEB est utilisé en vide primaire (de 1 à 270 Pa) avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE-Back Scattered Electrons) ce qui permet l'observation directe de l'échantillon sans traitement ni préparation.

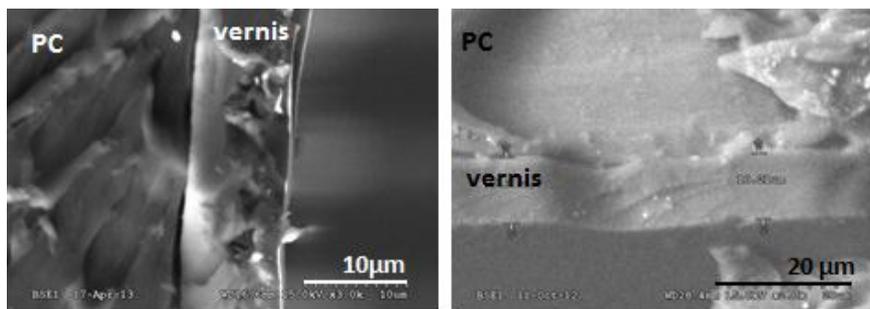


Figure 145 : Images MEB de coupes par cryofracture (a) et microtomie à température ambiante (b) de polycarbonate revêtu de vernis UV (M5050)

Ces premiers résultats permettent d'éliminer la méthode par cryofracture qui ne donne pas une surface suffisamment nette et une zone de l'interphase peu précise. En effet, les images montrent des zones d'ombres entre le vernis le PC. La méthode par microtomie est de nouveau évaluée en changeant le mode d'observation. La découpe a été réalisée au Centre Technologique des Microstructures à Lyon (CTμ).

Dans certaines recherches, la méthode utilisée pour visualiser l'interphase est le TEM (voir chapitre 3 – paragraphe II). Mais cette technique est adaptée à des systèmes majoritairement inorganiques et pour lesquels le contraste au niveau atomique est élevé. Dans notre cas, il s'agit d'étudier l'interphase entre deux matériaux polymères organiques similaires : un vernis composé à 90% d'acrylates et un substrat en polycarbonate (avec des fonctions ester). Le contraste est donc beaucoup moins marqué. C'est pourquoi nous sommes partis sur la microscopie à force atomique appelée AFM (pour *Atomic Force Microscopy*), qui permet de mettre en évidence la différence de propriétés mécaniques des matériaux [64].

L'AFM se compose d'une pointe, fixée à un levier flexible (micro-levier), qui va parcourir la surface de l'échantillon. La mesure des mouvements de la pointe ainsi que des forces d'interactions entre celle-ci et le matériau permettent de remonter à la topographie de surface. Cette technique permet d'obtenir des informations topographiques très précises, pour des dimensions allant de quelques microns à l'échelle atomique.

Il y a trois modes de mesure :

- le mode contact utilise les forces répulsives
- le mode par contact intermittent ou tapping : le balayage de la surface se fait par vibration du levier à une fréquence donnée (proche de sa résonance). Ceci permet à la pointe de ne rester en contact avec l'échantillon que pendant un court instant.
- le mode non-contact utilise les forces attractives

Les observations ont été réalisées en mode tapping, avec des images topographiques et de phase. Ces dernières étant beaucoup plus précises du fait d'un contraste plus élevé [64]. Les premières images par AFM (Bruker MultiMode 8) des coupes microtomiques de l'échantillon ont cependant utilisées le mode Peak Force QNM (*Quantitative Nanomechanical Property Mapping*), du fait d'un problème avec le mode tapping. Ce mode permet, par contact intermittent, de contrôler la force maximum sur la pointe, à la différence du mode tapping qui garde l'amplitude de vibration du levier constante. Ceci a pour effet de réduire d'avantage l'endommagement de l'échantillon puisque le contact est minimisé.

Les images (Figure 146) montrent une différence de comportement au niveau du module et de la déformation ce qui traduit la présence de nos deux matériaux. Cependant, la zone supposée de l'interphase, qui mesure environ 1,5μm de large sur l'image, a été endommagée. Et ses propriétés semblent plutôt être liées à un gradient de hauteur plutôt que de propriétés, c'est pourquoi on ne peut affirmer qu'il s'agisse de la taille réelle de l'interphase.

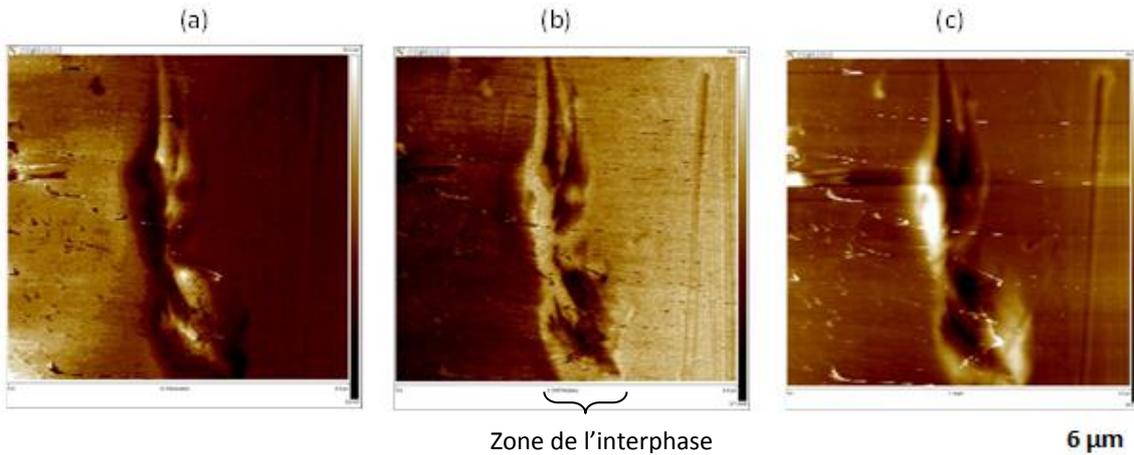


Figure 146 : Images AFM (mode QNM) de coupes par microtomie en déformation (a), module (b) et hauteur (c) de polycarbonate revêtu

La découpe par microtomie n'est donc pas assez fine et endommage l'échantillon pour une observation en AFM. Nous nous sommes donc orientés vers la cryo-ultramicrotomie, également réalisée au CTµ à Lyon. Cette fois les images ont été faites dans les deux modes, tapping et QNM (Figure 147 & Figure 148). Le contraste est de nouveau facile à voir entre les deux matériaux et l'interphase difficile à étudier. C'est en superposant les images (en mode tapping) que l'on peut émettre une hypothèse sur sa localisation et son épaisseur, d'environ 0,5 µm (Figure 148).

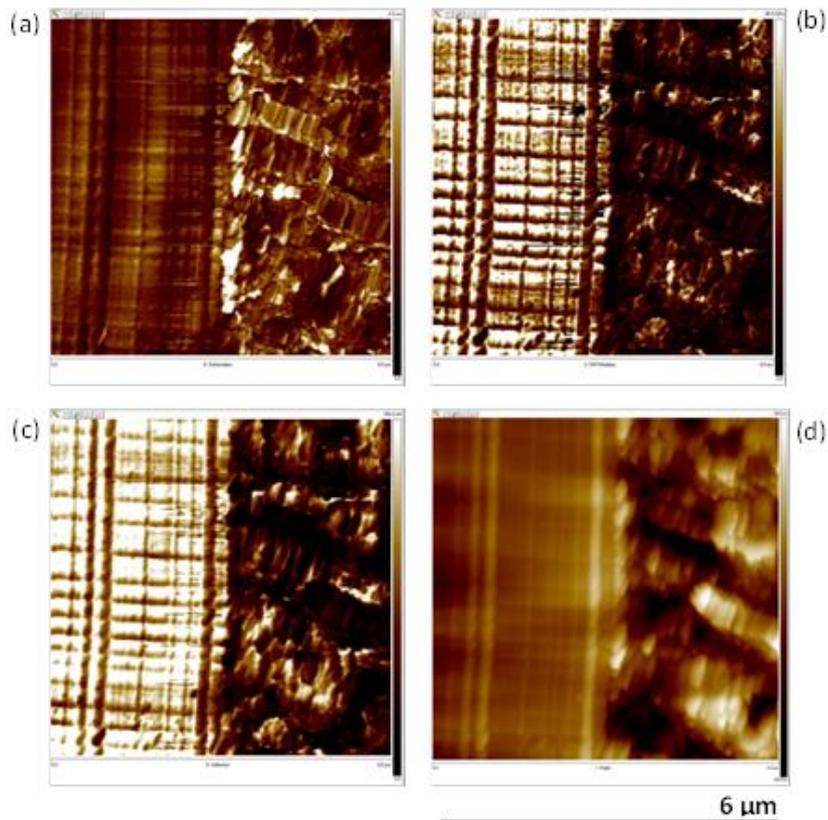


Figure 147 : Images AFM (mode QNM) de coupes par cryo-ultramicrotomie en déformation (a), module (b) adhésion (c) et hauteur (d) d'échantillon de polycarbonate revêtu de vernis M5050

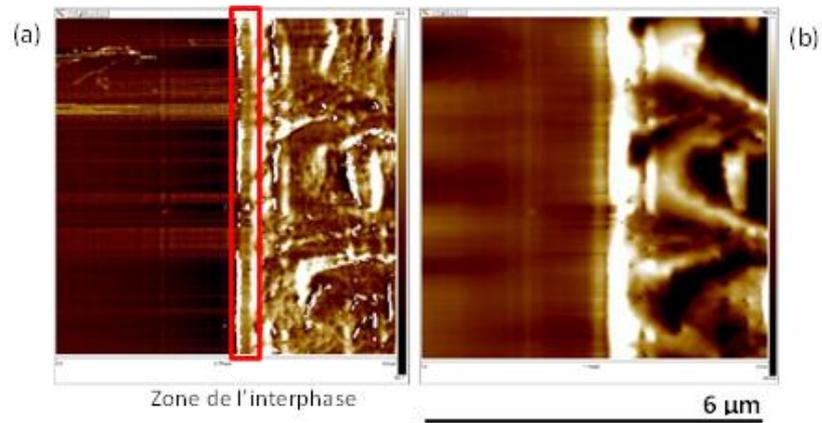


Figure 148: Images AFM (mode tapping) de coupes par cryo-ultramicrotomie en phase (a) et hauteur (b) d'échantillon de polycarbonate revêtu de vernis M5050

La découpe par cryo-ultramicrotomie est la technique la plus sûre pour ne pas endommager l'échantillon. L'interphase reste cependant difficile à observer.

Chapitre 9. Discussion / Bilan

Si l'on s'intéresse uniquement à la partie procédé et non à la formulation, la réticulation sous ultraviolet est réglée par plusieurs paramètres. Le plus important et le premier à régler est la composition de l'ampoule qui modifie son spectre d'émission. La réticulation de notre vernis nécessite une ampoule à vapeur de mercure, qui produit une intensité élevée dans les UVC, plus efficaces pour sécher en surface. Si le spectre est déplacé dans les plus grandes longueurs d'ondes, il y a une trop forte inhibition de la réaction par l'oxygène de l'air laissant ainsi une surface du vernis collante, signe d'une polymérisation non complète. Une ampoule dopée au Fer pourrait être utilisée mais sur des revêtements à forte épaisseur. La conversion des acrylates dans notre système photo-réticulable n'est pas complète due à un phénomène de vitrification. Ce passage à l'état vitreux entraîne une réduction de la mobilité des espèces réactives qui vont être piégées dans des zones déjà polymérisées. Elle est cependant supérieure à 80%. Le retour élastique du revêtement est lui aussi inférieur à 100%, car il y a toujours une déformation ductile qui se produit et qui correspond à l'endommagement des couches superficielles du matériau.

Les principaux paramètres sur lesquels il est possible d'agir afin de modifier l'énergie et/ou la puissance de l'irradiation sont la vitesse du convoyeur, le nombre de passages sous la lampe et la distance entre la pièce et la lampe. Ces paramètres permettent de jouer sur la dose UV et/ou le pic d'irradiance.

De manière générale, le fait d'augmenter l'énergie et la puissance UV permet d'accroître le taux de conversion et les propriétés mécaniques. L'écart entre la conversion en surface et à l'interface est également plus faible, signe d'une plus grande homogénéité du réseau. Le vernis présente alors moins de contraintes internes et donc moins de fissures apparaissent. Il y a aussi un plus grand retour élastique lorsque le réseau est plus réticulé.

L'étude spécifique de la dose UV et du pic d'irradiance a permis de montrer qu'une réticulation avec à la fois une dose UV et un pic d'irradiance faible (730 mJ/cm^2 et 920 mW/cm^2), donnait les moins bons résultats de réticulation, et de comportement mécanique. Et inversement, sous un fort rayonnement, on obtient le plus grand taux de conversion et le meilleur retour élastique. Ceci est dû au fait que l'augmentation du rayonnement UV (dose UV et pic d'irradiance plus élevés) entraîne la formation d'un plus grand nombre de radicaux formés et donc une réaction de réticulation plus rapide. De plus, l'augmentation de la dose UV entraîne une réticulation plus homogène, ce qui apparaît être la cause d'une meilleure résistance mécanique. Le vernis présente moins de fissures et l'écaillage latéral tend à disparaître. Il semble également y avoir un plus grand impact de la dose UV sur la réticulation à l'interface vernis-support. Par contre, l'élévation du pic d'irradiance permet d'accroître le retour élastique.

Il est donc très important de noter à la fois la dose UV et le pic d'irradiance de travail car les deux permettent de régler les propriétés.

Les paramètres de réglage ont été étudiés séparément. La vitesse permet de jouer sur le temps d'irradiation, tout comme le nombre de passages de l'échantillon sous la lampe. Le fait d'augmenter la vitesse de défilement diminue le temps d'exposition et donc la dose UV reçue par l'échantillon qui aura donc un taux de conversion plus faible. S'en suit une plus grande fragilité du vernis couplée à un retour élastique moins important. Il y a cependant un intérêt à parfois travailler à vitesse rapide, afin de limiter l'échauffement de l'échantillon pendant et après l'irradiation, permettant ainsi une manipulation des pièces plus facile. La multiplication des passages d'un échantillon sous la lampe est utile lorsque l'on cherche à atteindre une dose UV autrement qu'en changeant la vitesse ou la distance. Cela permet d'obtenir les mêmes taux de conversion entre un passage à forte dose et deux passages successifs à cette dose divisée par deux. Il est également possible de diminuer la distance entre l'échantillon et le bas de la lampe. Le fait de se rapprocher de la lampe augmente le pic

d'irradiance et donc le taux de conversion, qui semble atteindre un palier aux alentours de 90% (pour une polymérisation sous une lampe à micro-ondes). Cela améliore la résistance mécanique du film et son retour élastique. Il y a toutefois un plus grand échauffement de l'échantillon au moment de l'irradiation ce qui peut plus facilement endommager le support. Il faut donc combiner la vitesse à la distance afin d'optimiser les propriétés et de limiter l'élévation de température.

La nouvelle technologie de Fusion Systems pour les réflecteurs des lampes à micro-ondes permet de déplacer l'ampoule et ainsi de défocaliser le rayonnement. Les rayons forment alors un angle de 11° contre 27° (en position focalisée). L'avantage de la position défocalisée par rapport à la focalisée, est d'augmenter la dose UV et le pic d'irradiance, et de réduire l'impact de la distance. En effet la zone de polymérisation est équivalente à plus de 15cm et 9,6cm. Il y a même une augmentation de cette zone si l'on se rapproche de la lampe, du fait de la diffusion de la réaction. Les revêtements présentent un plus fort taux de conversion, plus constant avec la distance, et un plus grand retour élastique.

En plus d'être réglées par le rayonnement UV, les propriétés du vernis sont reliées aux conditions d'applications. Dans l'industrie, il est très rare de travailler sur des pièces complètement planes. Il s'agit plutôt de pièces en 2D ou 3D. Les surfaces à réticuler sont donc souvent inclinées par rapport à la source UV. Pour nos systèmes, l'angle d'inclinaison du support peut aller jusqu'à 30° sans que la réticulation et la résistance à la rayure ne soit affectées. Au-delà, il y a une diminution du taux de conversion, plus importante en surface. A partir de 45° le revêtement n'est plus correctement réticulé car il présente une surface collante. Il y a également un très fort impact sur le retour élastique. Il est entre 90 et 75% jusqu'à 30° mais passe sous les 75% dès 45°. Plusieurs lampes sont donc souvent utilisées en industrie, afin d'épouser au maximum la forme de la pièce.

L'épaisseur de vernis appliquée joue également un rôle. En effet, plus l'épaisseur est grande plus l'absorption des photons est importante. Il y a également une moins grande inhibition de la réaction par l'oxygène ce qui entraîne une augmentation du taux de conversion. Une forte épaisseur permet d'augmenter la capacité d'absorption des contraintes par le vernis et ainsi améliorer la résistance à la rayure et le comportement élastique. Lors du test de microscratch plus l'épaisseur de vernis augmente, plus la sollicitation mécanique ne se fera qu'au sein du vernis. Le système est donc plus homogène.

En plus de la réticulation UV, il est parfois utilisé un chauffage (par infrarouge ou en étuve) soit en amont de l'application afin d'améliorer l'accroche sur le support soit juste avant la réticulation afin de tendre, d'homogénéiser. Dans le premier cas, le chauffage du support et/ou du vernis avant l'application permet d'augmenter la charge critique, c'est-à-dire la résistance mécanique. L'hypothèse est que l'augmentation de la température permet de favoriser l'interpénétration des chaînes à l'interphase vernis /PC. Il y a une plus forte amélioration en ne chauffant que le polycarbonate. Ce qui permet également de diminuer les contraintes au sein du support. L'impact du chauffage du vernis est plus visible sur un support à température ambiante. Les valeurs de retour élastique sont par contre presque identiques dans tous les cas.

Dans le deuxième cas, l'utilisation d'infrarouges à faible puissance et pendant un temps d'exposition d'une minute, permet d'augmenter la résistance mécanique. L'élévation de température que subie l'échantillon augmente la mobilité des chaînes du système et permettrait une meilleure interpénétration (plus grande interphase ?) Si la puissance est trop forte ou si le temps d'exposition passe à 5 minutes, le polycarbonate commence à se dégrader entraînant la formation d'un voile blanc sur le vernis. Ce voile blanc correspond à des bulles dans le système et qui sont autant d'amorces de ruptures et donc responsable de la diminution de la charge critique et du retour élastique. Les infrarouges moyens permettent d'avoir un meilleur retour élastique dans le meilleur des cas, comparé aux infrarouges courts. En effet ils sont absorbés dès les premières couches du

système. La température au sein de l'échantillon sera donc plus homogène par rapport aux IR courts. Il y a donc un réel intérêt à chauffer le système avant la réticulation, afin d'améliorer les propriétés.

Afin de relier la charge critique à l'adhérence et notamment à la présence ou non d'une interphase, des mesures d'angle de contact et des observations AFM ont été réalisées. Les premières ont montrées une interaction entre le vernis et le PC dès les premières secondes de contact, ce qui pourrait correspondre à une interphase. Cependant il est difficile de confirmer ou non sa présence par l'observation en AFM bien qu'elle était choisie pour faciliter l'observation. En effet bien qu'elle permette de différencier les propriétés mécaniques des matériaux, il semble que la différence ne soit pas assez marquée pour être visible correctement.

Partie D: Application rhéologique des produits 100% d'extrait sec pour l'outil industriel

Le comportement de peintures pendant l'application est un aspect qui doit être considéré pour déterminer le meilleur moyen d'application en conditions industrielles. La particularité d'une peinture, de façon générale, est d'être suffisamment fluide pour être appliquée facilement mais pas trop pour ne pas couler une fois sur le support. Il s'agit donc d'étudier la rhéologie de notre produit sous des sollicitations complexes. Les mesures permettent de relier la viscosité à la vitesse de cisaillement.

On distingue plusieurs comportements rhéologiques. Les fluides dits Newtoniens présentent une viscosité indépendante en fonction du taux de cisaillement (cas de l'eau). C'est le comportement idéal. Il y a ensuite les fluides non Newtoniens, répartis en trois groupes :

- Rhéofluidifiants : la viscosité diminue quand le taux de cisaillement augmente
- Rhéoépaississants : la viscosité augmente avec le gradient de vitesse
- Thixotropes : la viscosité diminue en fonction du temps, à un taux de cisaillement donné (la viscosité retrouve sa valeur initiale quand le cisaillement cesse)

En industrie, la viscosité de peintures est mesurée à l'aide de viscosimètre [65] ou de coupes normalisées. Il n'y a cependant qu'un seul point de mesure possible : à une température et un cisaillement donnés. Ils sont préconisés pour des fluides Newtoniens. Dans notre cas il s'agit d'identifier le comportement de notre produit, c'est donc à l'aide d'un rhéomètre dynamique que les courbes d'écoulement seront mesurées. Le principe sera expliqué dans le chapitre 10 ; ainsi que la caractérisation de son comportement en fonction du cisaillement, de la température et du temps.

Le stockage du produit en pot est aussi un aspect à prendre en compte. En effet, réagissant aux UV, il peut réagir avec la lumière ambiante. Ainsi, une étude sur son évolution en fonction du temps et de l'exposition ou non à la lumière d'un petit volume de produit, sera décrite dans le chapitre 11.

Enfin, ce produit est destiné à être appliqué au bol rotatif électrostatique dans des chaînes de peintures industrielles. Les résultats des premiers essais semi-industriels seront présentés dans le chapitre 12.

Chapitre 10. Rhéologie dynamique du vernis UV (100% extrait sec)

Les précédentes études se sont intéressées à la rhéologie de tels systèmes pendant l'irradiation UV [5] [6] [7]. Elles ont permis d'évaluer la valeur du temps de gel (temps à partir duquel le réseau se forme) à quelques secondes seulement, mais aussi l'impact de la masse molaire de la résine sur celui-ci. Nous nous intéressons ici à la rhéologie sous cisaillement du vernis liquide mais sans irradiation afin de déterminer son comportement à l'application. Nous rappellerons ce qu'est la rhéologie dynamique dans un premier paragraphe, puis les résultats seront présentés dans les paragraphes suivants.

I. Notions de rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement d'un matériau. Les mesures permettent de remonter à la viscosité intrinsèque, notée η . Il s'agit d'imposer une contrainte et de mesurer la vitesse de déformation résultante, ou inversement. Pour cela on utilise un rhéomètre dynamique qui va imposer des oscillations sinusoïdales au matériau, ce qui va permettre de mesurer les modules. L'utilisateur définit la fréquence, c'est-à-dire le temps pour réaliser une oscillation.

Il y a plusieurs modes de réponse selon le caractère du matériau.

La loi de Newton décrit un comportement idéal, 100% visqueux, et permet de relier la viscosité en fonction de la contrainte (τ) et du gradient de vitesse, ou taux de cisaillement ($\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Équation 17}$$

La loi de Hooke quant à elle, relie la contrainte et la déformation (g) par une constante G , appelée module de cisaillement. Relation utilisée dans le cas de matériau 100% élastique.

$$\tau = G \gamma \quad \text{Équation 18}$$

Le module de cisaillement se décompose en 2 termes : G' , module de conservation (ou module élastique) et G'' , module de perte (ou module visqueux).

L'appareil mesure également le déphasage δ entre la stimulation et la réponse. On définit alors le terme $\tan \delta$, qui est le rapport des deux modules précédents :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Équation 19}$$

si $\tan \delta > 1$, le matériau est visqueux/liquide ; si $\tan \delta < 1$, le matériau est élastique/solide

Dans le mode oscillation, il est nécessaire de travailler dans le domaine de déformation linéaire (ou domaine de viscoélasticité linéaire, DVEL), où la structure du matériau reste intacte. Pour cela il faut réaliser un balayage en déformation ou en contrainte en fonction du temps. La taille du DVEL dépend de la fréquence d'oscillation (en rad/s), et de la température. Le DVEL est déterminé à haute fréquence et basse température, car ce sont les conditions les plus défavorables pour lesquelles le plateau est le plus court. (Figure 149)

Une fois le DVEL déterminé, un balayage en fonction du temps est possible afin de vérifier la stabilité du produit, et si ses propriétés changent au cours de l'essai. Cette mesure se fait à déformation (ou contrainte) et fréquence constantes.

Enfin, un balayage en fréquence, à déformation (ou contrainte) constante et dans le domaine linéaire permet de remonter à la viscosité sous cisaillement nul, notée η_0 . Dans le cas de peintures, cela correspond à la viscosité dans le pot.

Une caractérisation de la viscosité du matériau en fonction de la température peut être réalisée (à déformation, ou contrainte, et fréquence constantes).

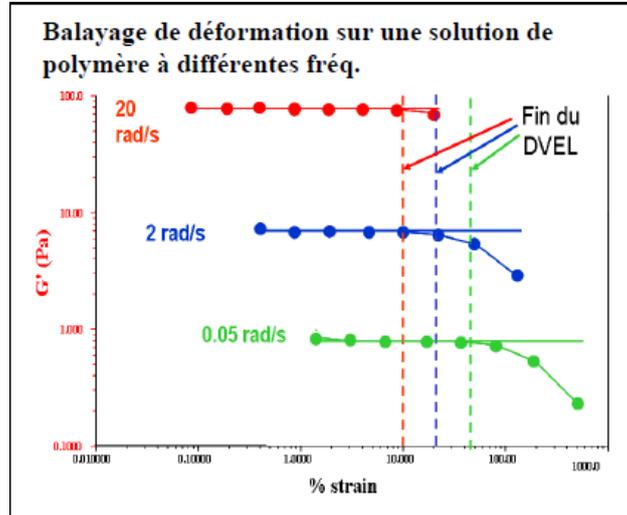


Figure 149 : Décalage du DVEL lors de balayage en déformation à différentes fréquences pour un même matériau (source TA Instruments)

Il existe différentes géométries de mesure selon la nature du matériau à tester (Figure 150) et l'objectif de l'étude. Il faut assurer une surface de contact suffisante pour une mesure plus précise. Dans notre cas, nous nous intéressons à l'étude du produit UV à l'état liquide, pour caractériser son comportement au moment de l'application.

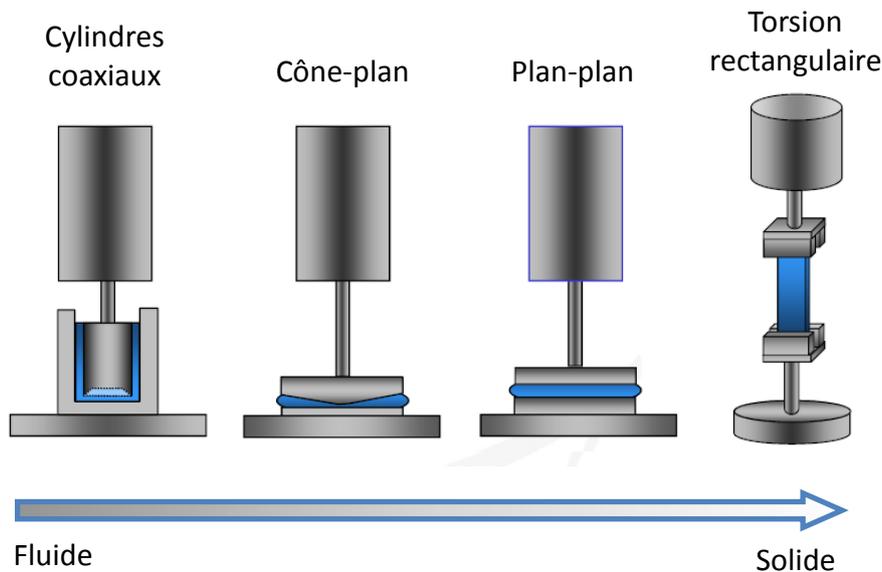


Figure 150 : Géométries de mesure en rhéologie dynamique (source TA Instruments)

Nous utiliserons un rhéomètre dynamique ARES à déformation imposée (Rheometric Scientific), avec une sensibilité de capteur 0,02 à 200 g/cm. Il est équipé de la géométrie cône-plan. Cette géométrie est adaptée pour des fluides dont la viscosité est supérieure à 10mPa.s et permet de limiter la quantité de produit utilisée et donc le nettoyage. Etant donnée la fluidité de notre vernis, le plan est un réservoir qui permet d'éviter que le produit ne s'échappe.

Le cône-plan a un diamètre 40mm et un angle de 0,02 rad (soit environ 1,15°). L'entrefer entre le cône et le plan correspond à la troncature du cône, et c'est la distance à laquelle il faut travailler. Pour ce cône on travaillera avec un entrefer de 0,05mm.

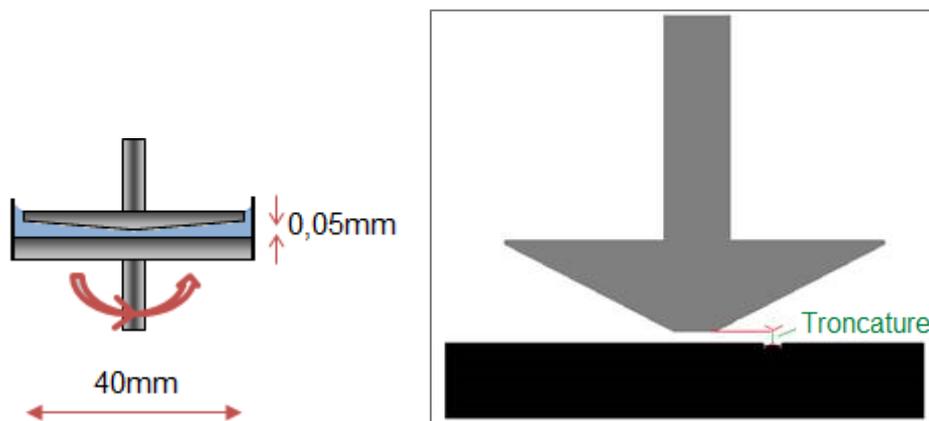


Figure 151 : Cône-plan utilisé pour étudier un liquide et schéma de la troncature

Pour cette étude rhéologique, plusieurs produits ont été testés. Ils correspondent aux vernis développés par les partenaires et testés lors de campagne d'essais industriels. La formulation n'étant pas définitive, cela permet d'avoir un panel de formulations et de caractéristiques. Elles diffèrent par les monomères et les photo-amorceurs utilisés et leur quantité (Tableau 25).

Matières premières	M1 (%)	PRO (%)	AM1 (%)
Oligomère PUA hexa-fonctionnel	38,5	22	22,1
Monomère diacrylate 1	40,5		34,1
Monomère diacrylate 2	9,2		
Monomère diacrylate 3		34,2	
Monomère diacrylate 4		34,2	34,1
Photo-amorceurs (type I et/ou II)	7 (type I)	7 (I et II)	7 (I et II)
Additifs	4,8	2,7	2,7
Total	100	100	100

Tableau 25 : Formulations testées en rhéologie dynamique

Nous présenterons tout d'abord, les résultats du vernis que nous avons choisi au départ (chapitre 4) : le M5050 ; puis un bilan de la viscosité des autres vernis testés.

II. Viscosité en fonction de la déformation

La première étape, lorsque que l'on souhaite caractériser la rhéologie d'un matériau, est de déterminer le domaine linéaire. Pour cela, il faut réaliser un balayage en déformation, à haute fréquence et basse température. L'évolution des modules permet de déterminer le DVEL et à quelle déformation réalisée les prochains balayages.

Cet essai de balayage en déformation nous donne plusieurs informations. Les valeurs de tan delta supérieures à 1, indique que notre produit est purement élastique. (Figure 152) L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement permet de déterminer le caractère Newtonien du vernis.

L'allure des courbes des modules G' et G'' , donnent l'indication que le vernis a un comportement linéaire jusqu'à environ 800%. (Figure 153) Les essais suivants seront donc faits à déformation constante à 500% (pour ce vernis M5050)

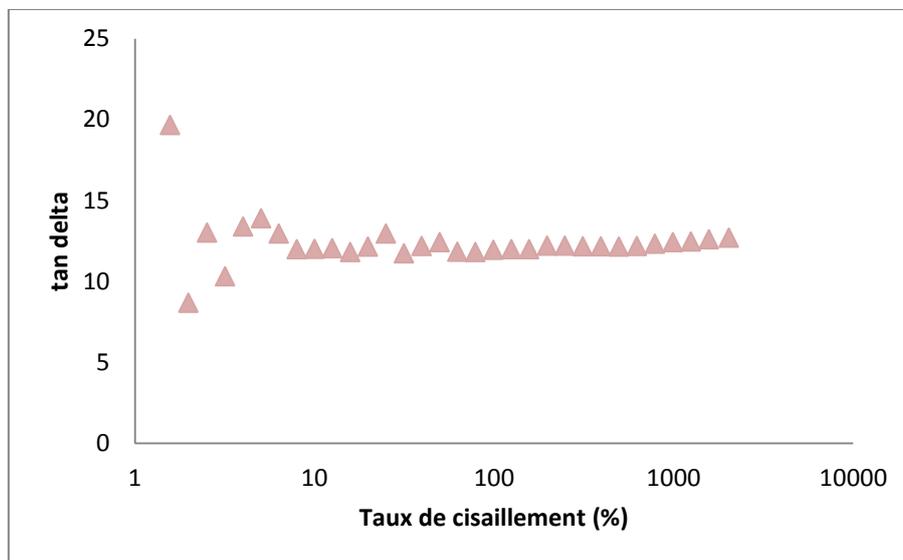


Figure 152 : Valeurs de tan delta en fonction de la déformation imposée pour le vernis M5050 (100rad/s, 25°C)

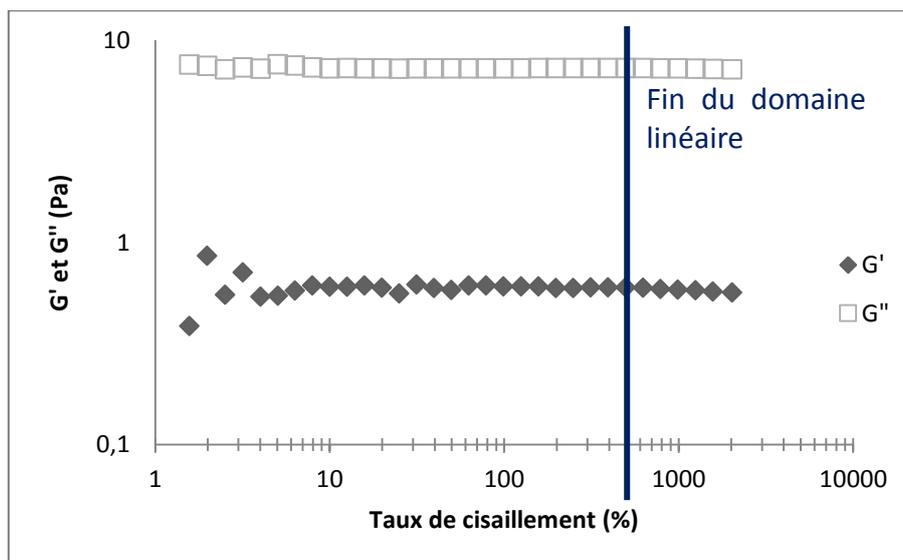


Figure 153 : Evolutions des modules G' et G'' en fonction de la déformation imposée pour le vernis M5050 (100rad/s, 25°C)

III. Viscosité en fonction du temps

La mesure de la viscosité du vernis en fonction du temps permet de vérifier la stabilité du produit. C'est un paramètre important notamment pour le balayage en fréquence. La fréquence étant l'inverse du temps, les plus basses fréquences prendront du temps pour donner les résultats.

L'essai en fonction du temps a été réalisé avec une déformation de 500%, une fréquence maximum de 100rad/s et à température ambiante (25°C) (Figure 154). Il apparaît que le vernis reste stable pendant les 20 minutes de la mesure. Ses propriétés resteront donc inchangées pendant l'essai de balayage en fréquence.

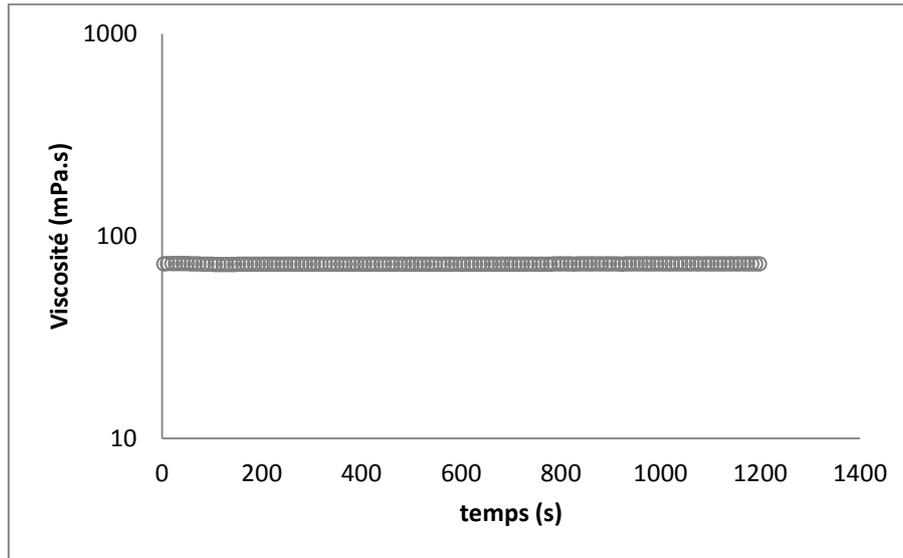


Figure 154 : Evolution de la viscosité du vernis M5050 en fonction du temps

IV. Viscosité en fonction de la fréquence d'oscillation

Cette mesure permet de remonter à la viscosité à cisaillement nul, η_0 , par extrapolation à fréquence nulle. Elle est réalisée à déformation constante (500%) (Figure 155).

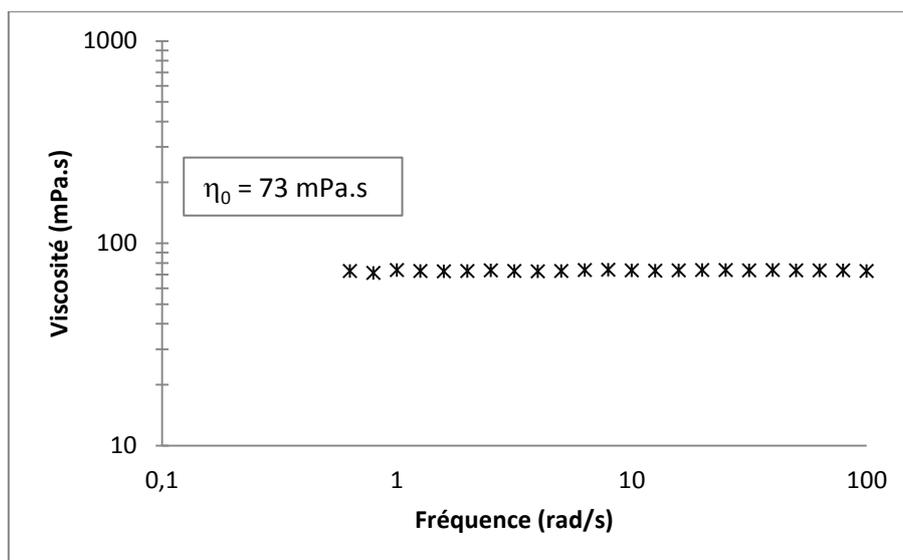


Figure 155 : Viscosité en fonction de la fréquence d'oscillation (500%, 25°C)

V. Viscosité en fonction de la température

Avec une géométrie cône-plan, le balayage en température est difficilement réalisable. En effet, sous l'effet de la température la géométrie se dilate et l'entrefer n'est plus constant. La méthode utilisée est donc de réaliser plusieurs balayages en fréquences à différentes températures. Il est ensuite possible de remonter à la viscosité η_0 pour chaque température. Il suffit ensuite de tracer la courbe $\eta_0 = f(\text{température})$.

Le comportement du vernis est clairement dépendant de la température. Plus il est chauffé plus il devient fluide. En passant de 25°C à 35°C, la viscosité diminue de plus de la moitié. Au-delà la diminution est plus lente, pour atteindre un minimum (Figure 156 & Figure 157).

Cette évolution en fonction de la température est un paramètre important pour faciliter la pulvérisation du vernis.

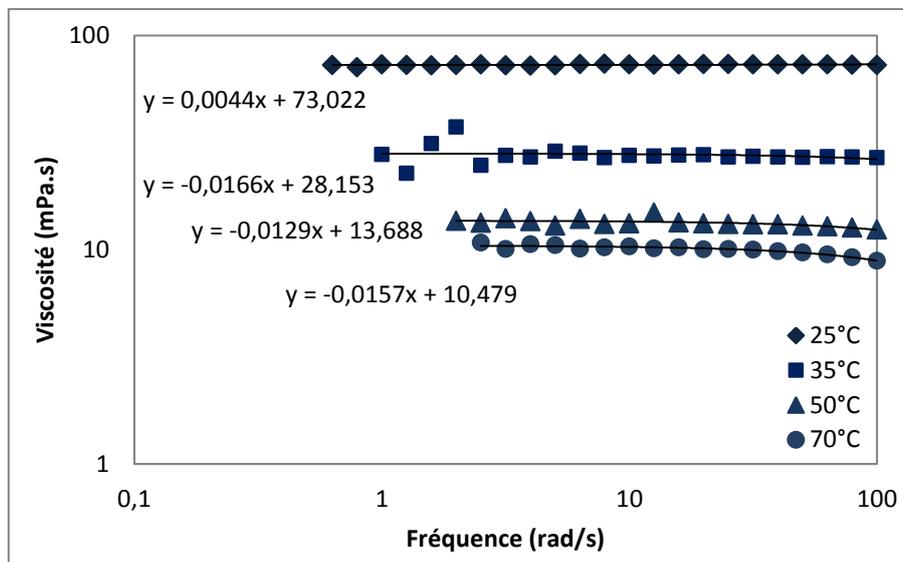


Figure 156 : Viscosité du vernis M5050 en fonction de la fréquence à différentes températures : 25, 35, 50 et 70°C

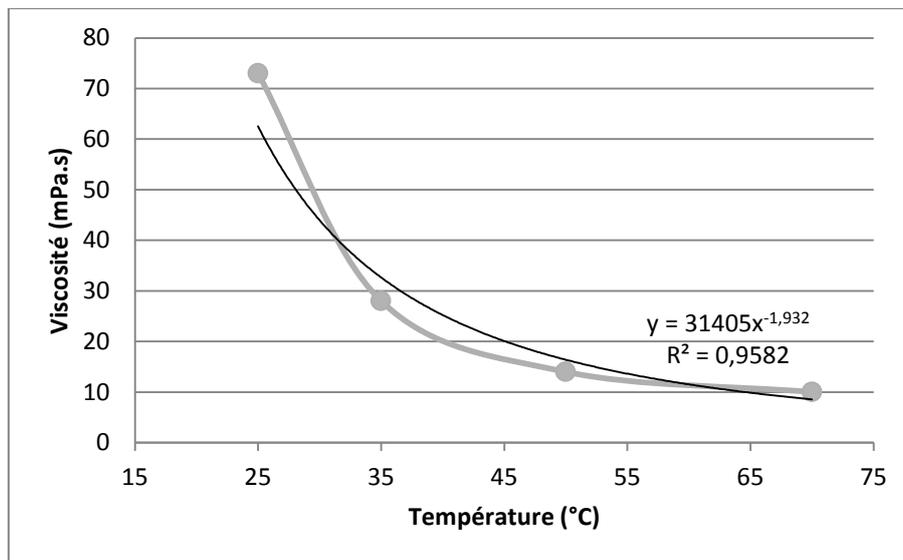


Figure 157 : Evolution de la viscosité du M5050 en fonction de la température

VI. Viscosités de différents vernis

De nombreux essais ont permis aux partenaires de tester divers produits selon leur cahier des charges. Le produit sélectionné tout au long de ces travaux, fait partie de ces tests. Il était donc judicieux de tester d'autres vernis afin de vérifier leur comportement à l'application.

Comme le M5050, il s'agit de produits Newtoniens, dont les propriétés n'évoluent pas en fonction du temps. Leur viscosité est cependant différente (Tableau 26) mais diminuent également avec la température (Figure 158). Ces informations permettront de réaliser des essais à l'échelle semi-industriels.

Référence vernis	η_0 (mPa.s)
M1	114
PRO	55
AM1	41
M5050	73

Tableau 26 : Viscosité sous cisaillement nul de vernis UV

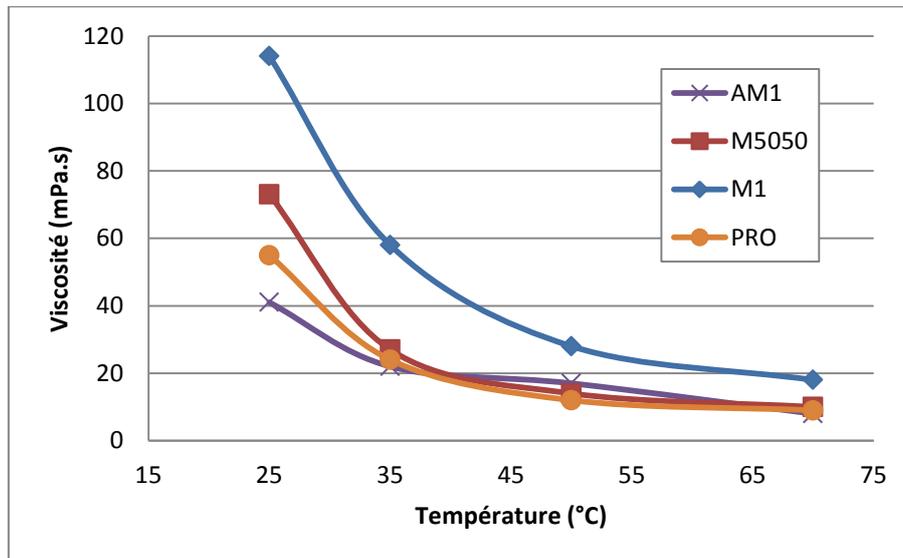


Figure 158 : Evolution de la viscosité de vernis UV en fonction de la température

Chapitre 11. Evolution du vernis UV en pot

Une fois la viscosité en pot de notre vernis M5050 déterminée, nous nous sommes intéressés à son comportement au stockage. En effet, il s'agit d'un produit photo-réticulable, qui peut être susceptible d'évoluer quand il n'est pas manipulé. Nous avons étudié son apparence et sa viscosité, ainsi que sa composition chimique au cours du temps, dans deux cas de figures : avec exposition à la lumière (néons, lumière du jour) et sous obscurité. Les deux cas seront respectivement présentés dans le premier et deuxième paragraphe.

Nous avons donc placé une petite quantité de vernis (30g) dans deux flacons en verre fermés : l'un exposé à la lumière ambiante (néons, lumière du jour) et l'autre à l'obscurité (recouvert de papier aluminium). L'évolution a été suivie visuellement, mais aussi par mesure en spectrométrie UV-Visible et par mesure IRTF. Le spectre en UV-Vis est réalisé entre 350 et 750nm. L'analyse en IRTF-ATR se résume à faire le rapport des aires sous les pics à 810cm^{-1} et 1720cm^{-1} pour chaque temps de mesure.

I. Avec exposition à la lumière

Le vernis laissé en présence de lumière pendant 69 jours montre un changement de couleur. Le pourcentage de lumière transmise diminue au cours du temps (Figure 159 & Figure 160).

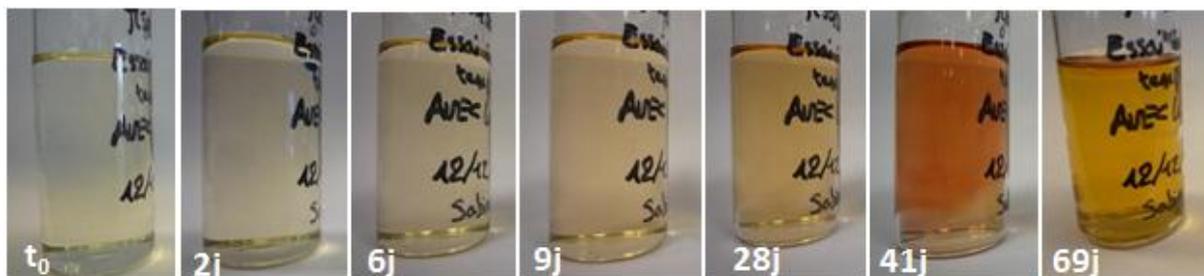


Figure 159 : Photos de l'évolution au cours du temps du vernis M5050 exposé à la lumière

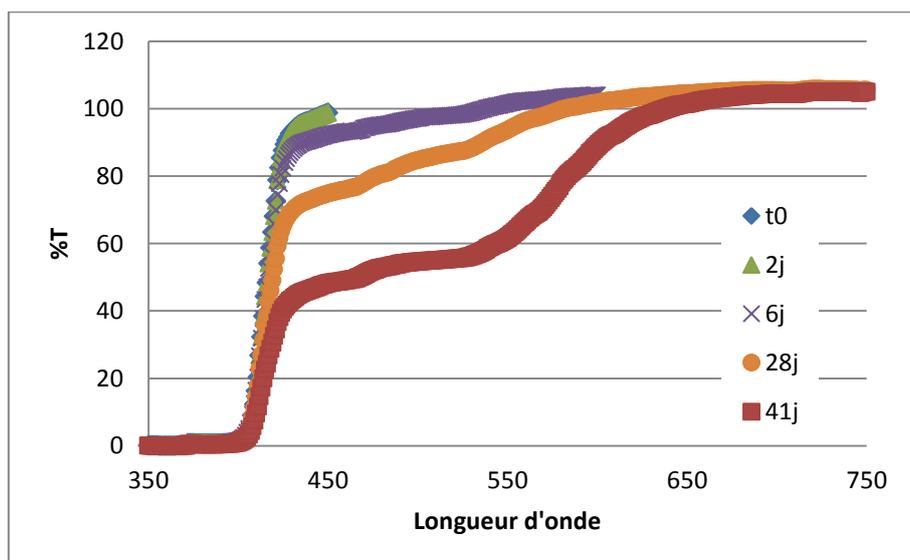


Figure 160 : Spectre UV-Visible en transmission du vernis M5050 exposé à la lumière au cours du temps

Il apparaît également un changement de viscosité au 69^{ème} jour. Cela correspond à un début de réticulation avec la lumière ambiante (Figure 161).

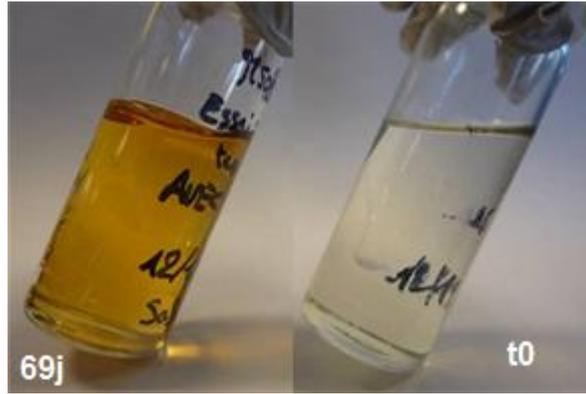


Figure 161 : Photos du vernis M5050 après 69 jours d'exposition à la lumière ambiante comparé au temps t_0

Du point de vue de la chimie, il n'y a pas de dégradation observée. Le spectre est identique entre le début et la fin de l'expérience (Figure 162).

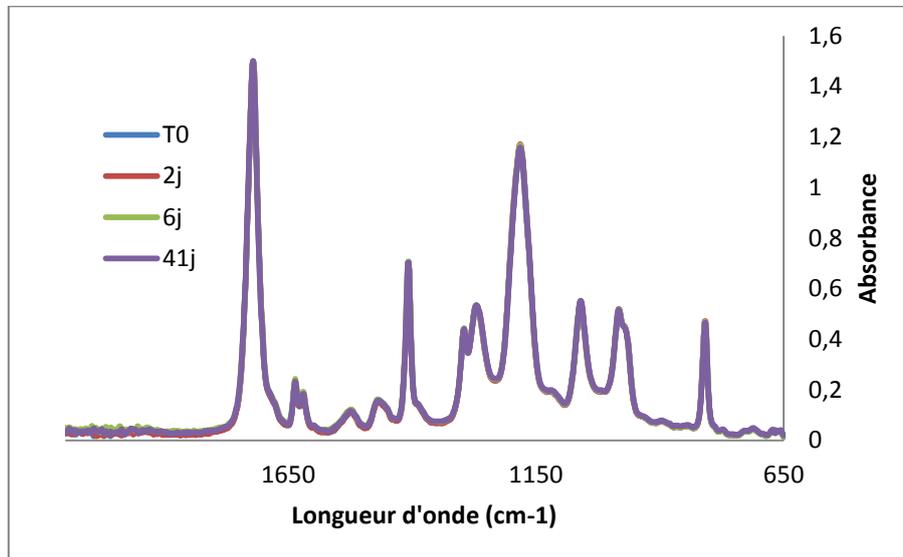


Figure 162 : Spectre d'absorbance (IRTF-ATR) du vernis M5050 exposé à la lumière au cours du temps

Les produits UV sont donc également sensibles à la lumière ambiante. Même sans une dose équivalente à celle délivrée par les sources UV, le vernis peut réticuler s'il est laissé en présence de lumière. Pendant plus d'un mois, seule la coloration change mais au-delà le vernis change de viscosité jusqu'à la réticulation.

II. Sans exposition à la lumière

En refaisant l'expérience avec cette fois le vernis laissé à l'obscurité. Il n'y a aucun changement de couleur, de viscosité (Figure 163 & Figure 164). Le spectre IR reste également inchangé (Figure 165).

Cela montre donc l'importance d'un stockage à l'obscurité, pour ne changer ni l'aspect ni commencer la réticulation.



Figure 163 : Photos de l'évolution au cours du temps du vernis M5050 à l'obscurité

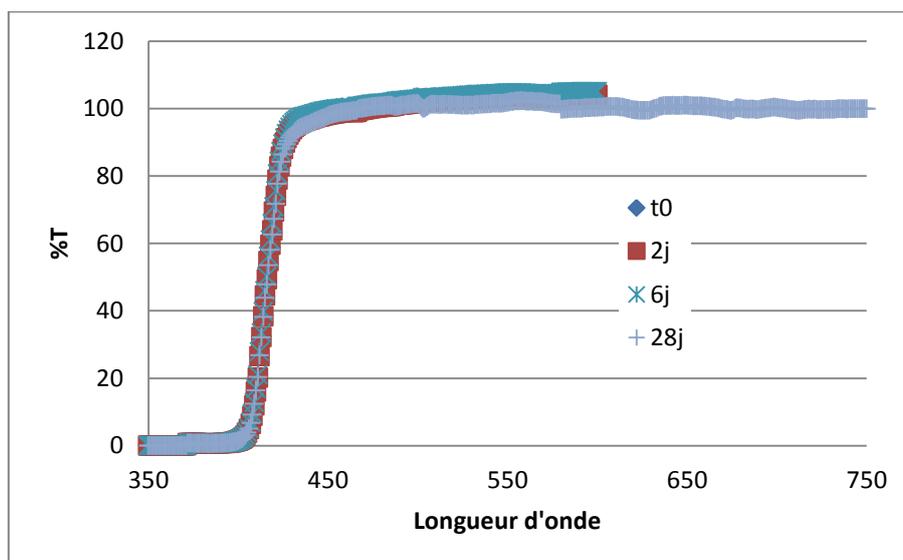


Figure 164 : Spectre UV-Visible en transmission du vernis M5050 resté à l'obscurité au cours du temps

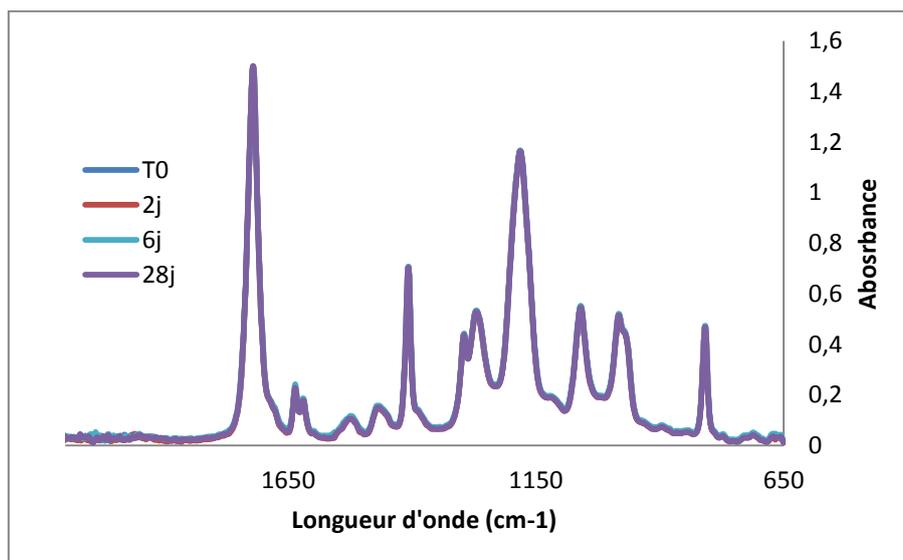


Figure 165 : Spectre d'absorbance (IRTF-ATR) du vernis M5050 à l'obscurité au cours du temps

Chapitre 12. Application du vernis UV par jupe/bol électrostatique

Lorsque l'on parle de peintures il existe plusieurs moyens d'applications. La plus usuelle est la pulvérisation. Cela consiste à fractionner le jet de peinture en une multitude de gouttelettes pour les déposer sur le support. Le vernis UV développé dans le cadre du projet sera utilisé dans le secteur automobile et de la lunette, l'aspect final du film est donc primordial. Pour le secteur de l'automobile, la pulvérisation électrostatique est utilisée, et présente l'avantage de donner un très bon rendu du film. Il existe sous forme de pistolet ou de jupe/bol, ce dernier améliorant le rendement. C'est par ce moyen d'application que le vernis sera appliqué en conditions industrielles. Le principe sera expliqué dans le premier paragraphe.

La partie B et le chapitre précédent, ont permis de montrer que la température jouait un rôle sur l'adhérence du vernis et sa viscosité. Cela va permettre de faciliter sa pulvérisation, en le fluidifiant.

I. Principe bol électrostatique

Dans un pulvérisateur électrostatique, les particules du produit sont chargées grâce à un générateur haute tension, qui va ainsi créer un champ électrique entre l'électrode du pulvérisateur et la pièce à peindre. Cette dernière est reliée à la terre. Les particules sont chargées négativement et vont être attirées par les charges positives de la pièce (Figure 166). Les gouttelettes peuvent aller du millimètre au nanomètre. Leur taille est réglée par la différence de potentiel et la pression d'air.

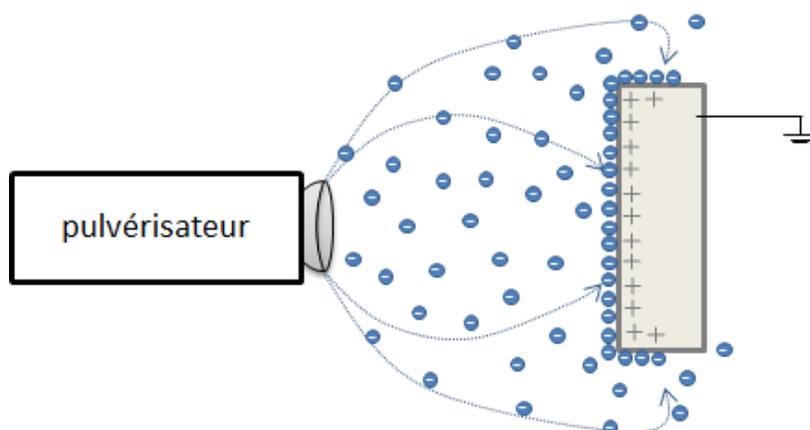


Figure 166 : Schéma de fonctionnement du pulvérisateur électrostatique

Le produit va se déposer uniformément sur toutes les faces de la pièce. Il y a un effet de contournement dû au fait que les particules suivent les lignes de force électrostatique. La résistivité de la peinture est un paramètre important, cela définit sa capacité à s'opposer au passage du courant électrique.

Dans le cas d'un système par jupe/bol rotatif, c'est le bol chargé négativement qui joue le rôle d'électrode. Dès que le produit touche le bol, il se charge de façon uniforme. Des filets de peinture se forment ensuite selon les lignes de champ électrique et vont se rompre en gouttelettes du fait de leur instabilité et de la force centrifuge.

Ce procédé nécessite un support conducteur. Pour l'application sur métaux il n'y a aucun problème, par contre pour les pièces plastiques c'est plus difficile, du fait de leur faible conductivité. Il y a plusieurs possibilités pour faciliter l'application.

L'ajout d'un additif conducteur à la matière plastique lors de la fabrication de la pièce représente la solution idéale. Une autre possibilité est d'appliquer un apprêt conducteur en faible épaisseur sur la pièce. Enfin, dans le cas où les pièces ne doivent être revêtues que d'un côté, un masque conducteur au verso assure la mise à la terre. Ce masque doit épouser la forme de la pièce pour être le plus efficace possible.

Le modèle de jupe/bol électrostatique utilisé dans notre application est un PPH308 (Sames, Figure 167) équipé d'un bol EC65 et d'une jupe d'air droite. Par la suite il, le système mis en place est un bol EC55 avec une jupe double air droit + vortex.



Figure 167 : Photo d'un système jupe/bol PPH308 (source Sames)

II. Premiers essais d'application

Des essais ont été conduits afin de tester le rendu du vernis sur pièces en 2D, par application au bol électrostatique. Ils se sont déroulés à la plateforme CoatingXpert à Bellignat équipée d'un site pilote d'application et comporte plusieurs parties :

- la cabine d'application liquide, constituée d'un robot monte et baisse équipé de pulvérisateur PPH308
- le convoyeur (automatique ou manuel) afin de réaliser l'application en continu

Le but de ces essais n'était pas de revêtir la pièce entièrement mais de vérifier l'aspect visuel de la pièce, et de valider les paramètres influents, tels que :

- La présence d'un masque conducteur
- Le chauffage du vernis
- Le chauffage de la pièce

Ces paramètres font partie des réglages de base. L'influence des deux derniers paramètres a été mise en évidence dans la partie C (Chapitre 8). Ils permettent une meilleure accroche et améliorent le tendu. Une fois le mode opératoire sélectionné, les paramètres propres au bol électrostatique peuvent être réglés (vitesse de rotation du bol, tension appliquée, nombres de passes...) et permettent d'affiner l'application et le tendu.

Dans notre cas ces derniers paramètres ont été fixés ainsi :

Nb Passes Recouvrement	Distance pièce/bol	Vitesse robot	Débit Peinture	Impact jet	Turbine	Jupe	Haute tension
50%	230 mm	36m/min	100 cc/mn	300mm	35 kTr/mn	150 NI/mn	80 kV

Tableau 27 : Réglages du système d'application

Remarques : 50% (ou 1 passe) correspond à une pulvérisation en montant uniquement (la pulvérisation est coupée dans la descente)

Deux vernis avec des viscosités différentes ont été testés. Ils correspondent aux dernières recherches effectuées par les partenaires (Tableau 28). Ils ont été appliqués avec une épaisseur entre 20 et 30µm.

Constituants	M35	M37
Oligomère PUA hexa-fonctionnel	32,4	36,8
Monomère diacrylate 1	34	28,8
Monomère diacrylate 2	-	10
Monomère diacrylate 3	7,8	8,8
Additif absorbeur UV 1	-	2
Additif absorbeur UV 2	1	-
Additif absorbeur UV 3	3	-
Photo-amorceur type I	7	7
Photo-amorceur type II		
Additif agent glissant	0,8	0,8
Nanocharges 1 (dans solvant)	14	-
Nanocharges 3 (dans monomère 1)	-	5,8
TOTAL	100	100
Viscosité NF4 21°C (s)	20	45
ES	90%	100%

Tableau 28 : Formulation et viscosité des deux vernis testés en conditions semi-industrielles

La réticulation s'est effectuée sur le banc d'essai avec les paramètres suivants (flash off d'une minute à air ambiant avant passage sur le banc) :

- 2 lampes Fusion mercure (120W/cm/lampe) placées côte-à-côte
- Distance tapis-lampe : $H_0=15\text{cm}$
- Point de la pièce au plus proche de la lampe → $H = 5\text{cm}$ (énergie et intensité UV mesurées avec Powerpuck II, en 1 passage)

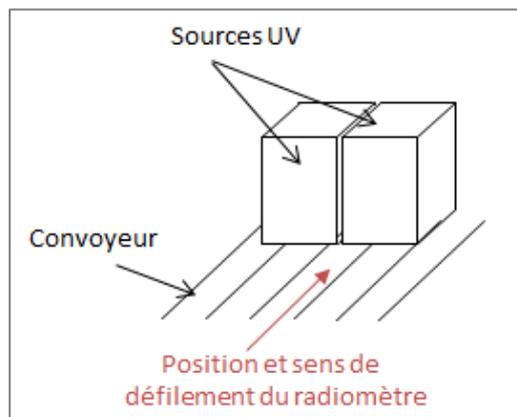


Figure 168 : Configuration des lampes pour la réticulation

<i>Dose/Pic</i>	<i>mJ/cm²</i>	<i>mW/cm²</i>
UVA	905	854
UVB	972	919
UVC	171	163
UVV	1196	1071
Total	3244	3007

Tableau 29 : Valeurs de dose UV et de pic d’irradiance mesurées par le powerpuck II

II.1. Impact du masque conducteur

Afin d’améliorer la conductivité du support, un masque en aluminium a été placé à l’arrière de la pièce. Ce masque est primordial car il améliore considérablement l’homogénéité de l’application, et donc l’aspect de la pièce. En effet, sans masque la peinture n’est plus attirée préférentiellement sur la plaque par effet électrostatique mais va être projetée dans toute l’enceinte d’application. Il y a un manque de vernis sur la pièce, qui a un aspect givré, opaque (Figure 169).



Figure 169 : Photos de pièces automobiles (glaces) vernies (M35) avec et sans masque conducteur (pièce à 40°C et vernis à 20°C avant l’application)

II.2. Impact du chauffage du support

Dans le chapitre 7, paragraphe VI, il a été vu que chauffer le support améliorait les propriétés mécaniques du système vernis/PC. Ce paramètre a de nouveau été testé dans ces essais. Les glaces ont été chauffées à l’étuve et affiche une température en sortie de 40°C (mesurées avec un thermomètre infrarouge). L’effet est cependant moins visible car les pièces ont été vernies sans la présence du masque conducteur. Il apparait que le chauffage de la pièce avant l’application du vernis en électrostatique, dégrade l’aspect de la pièce dès la fin de l’application (Figure 170). Ceci va à l’encontre de nos observations faite dans le chapitre 8, et peut venir d’un état de surface du support différent entre les deux procédés d’injection. Le mouillage est alors moins bon. La méthode d’application est également différente entre les deux campagnes d’essais. Le fait d’appliquer en électrostatique peut également entraîner un changement d’état de surface



Figure 170 : Photos de glaces revêtues vernies (M35) avec le support non chauffé (20°C) et chauffé (40°C) (pas de masque conducteur et vernis à 20°C avant l'application)

II.3. Impact du chauffage du vernis

Le chauffage du vernis se fait par circulation de celui-ci dans un réchauffeur (réglé à 40°C), juste avant la pulvérisation. Ainsi le produit est maintenu en température pendant la durée des essais. Lors de la pulvérisation il quitte le réchauffeur, il se produit alors une perte de température. Cependant l'aspect des glaces est différent selon si le produit a été chauffé ou non (Figure 171). Chauffer le vernis jusqu'à 40°C permet d'homogénéiser l'application.

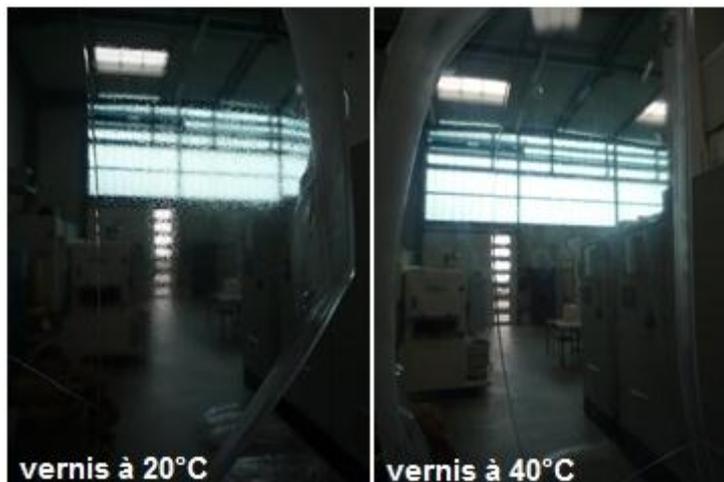


Figure 171 : Photos de glaces revêtues avec le vernis (M35) non chauffé (20°C) et chauffé (40°C) (avec masque conducteur et pièce chauffée à 40°C avant l'application)

II.4. Impact de la viscosité du vernis

Les deux vernis testés présentent des viscosités éloignées. M35 est très fluide avec une viscosité de 20'' à la coupe NF4, ce qui correspond à environ 40 mPa.s, tandis que M37 est plus visqueux, 45'' (coupe NF4) c'est-à-dire 120 mPa.s. Les essais ont été conduits en chauffant le vernis pour assurer sa pulvérisation. En se basant sur l'étude rhéologique développée dans le chapitre 9, et l'évolution de la viscosité en fonction de la température, il apparaît que chauffer à 40°C diminue la viscosité à 20mPa.s environ pour le M35 et 40mPa.s pour le M37. L'écart entre les deux vernis est donc plus faible mais se retrouve sur l'aspect final des glaces. Le vernis le plus visqueux (M37) donne une meilleure application et un meilleur tendu. La glace revêtue avec le M35 présente un voile blanc, qui

n'apparaît plus avec le M37. Cela vient du fait que la formulation M35 contient un peu de solvant qui agresse le polycarbonate et donne cet aspect blanchâtre (Figure 172).



Figure 172 : Photos de glaces revêtues avec le vernis M35 (~120mPa.s à 21°C) et le M35 (~40mPa.s à 21°C)

III. Conclusion

Les paramètres les plus influents pour une application par bol électrostatique sont le masque conducteur, la température du vernis et sa viscosité. Le masque conducteur permet une conductivité suffisante pour obtenir un film correct. De plus chauffer le vernis à 40°C avant l'application permet d'améliorer le tendu. Une viscosité trop faible (environ 20mPa.s) rend plus difficile une bonne homogénéité du film appliqué.

Conclusion générale & Perspectives

L'objectif de ce travail était d'évaluer l'impact des conditions de réticulation et d'application sur les propriétés finales d'un vernis acrylate photo-réticulable 100% d'extrait sec, appliquée sur polycarbonate.

Le travail réalisé s'est articulé autour de 3 grandes parties.

Dans un premier temps, la caractérisation du support, du vernis et de l'interphase entre les deux a permis de montrer la qualité du mouillage. Les moyens de contrôle du rayonnement UV ont également fait l'objet d'une étude approfondie. En effet, l'objectif était de déterminer dans quelles conditions les utiliser afin d'assurer des résultats reproductibles. Cette étude a montré leurs sensibilités à l'élévation de température, qui entraîne la diminution des valeurs affichées du fait d'un échauffement des composants de l'appareil. Les différentes analyses du système vernis / polycarbonate ont ensuite été spécifiées. Le test de micro rayure (microscratch test) permet de remonter à la résistance mécanique, en déterminant la charge critique, l'aspect du sillon et la recouvrance élastique du revêtement. Elle est complétée par une mesure du taux de conversion du revêtement par IRTF en surface et à l'interface pour visualiser l'écart de polymérisation.

La deuxième partie s'est intéressée à l'évolution du rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure (à micro-onde), en fonction des différents réglages. La composition de l'ampoule permet de changer le spectre d'émission de la lampe et donc la réticulation. Nous nous sommes donc concentrés sur l'ampoule au mercure qui permet une réticulation efficace en surface et est adaptée pour des revêtements de faible épaisseur. Il est possible de jouer sur différents paramètres pour régler l'énergie et la puissance UV de l'irradiation, autrement appelée dose UV et pic d'irradiance. Il s'agit de la vitesse de défilement de l'échantillon, de la distance entre ce dernier et la lampe, de la position sous l'ampoule et de la répartition des rayons. Ce dernier élément correspond à la focalisation ou à la défocalisation de l'ampoule, qui modifie l'angle de répartition des rayons. En défocalisée les rayons forment un angle de seulement 11° (contre 27°), sont plus énergétiques et puissants, et moins dépendants de la distance entre la lampe et l'échantillon.

A la suite de la caractérisation de l'évolution du rayonnement UV, son impact sur le vernis a été étudié. Le fait d'augmenter la dose UV et/ou le pic d'irradiance permet d'accroître le taux de conversion jusqu'à 95%, de réduire l'écart entre la polymérisation en surface et à l'interface et ainsi d'améliorer les propriétés de résistance à la rayure. Il semble y avoir un lien entre l'élévation de la dose UV, et la réticulation plus homogène du revêtement ainsi que la réduction de l'écaillage latéral et du nombre de craquelures. De plus son impact semble légèrement plus important sur la réticulation à l'interface vernis-support.

Les conditions d'application permettent également de régler les propriétés du revêtement photo-réticulable. C'est notamment le cas de l'angle d'inclinaison du support, qui lorsqu'il atteint 45° ne permet plus une réticulation suffisante et entraîne d'importantes fissures qui surviennent rapidement (charges critiques < 3N) lors du test de micro-rayure. En inclinant le support jusqu'à 30°, la polymérisation et la résistance mécanique du vernis sont très proches de celles mesurées sur un support horizontal. La quantité de photons absorbés est donc la même. La recouvrance élastique du vernis est très influencée par l'inclinaison du support. Elle passe de 90% à environ 75% sous une charge de 1N. L'écart diminue progressivement en fonction de la charge appliquée mais reste supérieure de 10 points. Pour pallier au manque de réticulation, plusieurs lampes sont utilisées et placées manière à épouser au mieux la forme de la pièce.

Les effets de l'épaisseur appliquée ont également été investigués. Une épaisseur de film plus importante permet de limiter l'impact de l'inhibition par l'oxygène mais aussi d'augmenter la capacité d'absorption des photons du rayonnement UV, et entraînent donc un plus fort taux de

conversion en surface. Les propriétés mécaniques sont également améliorées. Un vernis de 90µm absorbe complètement les contraintes dû au test de microscratch et il n'apparaît plus qu'une rupture ductile.

Enfin l'influence d'une irradiation infrarouge avant la réticulation, ou un préchauffage thermique avant l'application, a été analysée. L'exposition aux infrarouges à faible puissance pendant une minute seulement permet de multiplier par 2 la charge critique et réduit considérablement l'apparition de craquelures ainsi que la déformation plastique. Le traitement par IR permet d'améliorer l'adhésion entre le vernis et le polycarbonate. Le chauffage IR améliore donc l'adhésion. En effet, il permet de fluidiser les deux matériaux et de favoriser l'interpénétration de leurs chaînes. Par contre le fait d'augmenter le temps d'exposition et/ou la puissance des IR entraîne une dégradation du polycarbonate. Il y a apparition d'un voile blanc à la surface du vernis, qui correspond à de microbulles visibles sur le test de microscratch. Cette surface « bullée » est à l'origine de la diminution de la recouvrance élastique et de la charge critique. Elle est même responsable de l'apparition de craquelures, si l'on compare pour une même plaque, le sillon laissée sur cette surface à celle laissée sur une surface non « bullée ». Le type d'IR est également important. Les IR courts, qui agissent plus en profondeur, permettent de dépasser les 6N de charge critique alors que les IR moyens favorisent la diminution de la déformation plastique. Ceci est dû au fait qu'ils sont absorbés dès la surface, ce qui permet d'avoir une température plus homogène dans le système. Il est donc nécessaire d'ajuster les réglages des IR afin d'optimiser les propriétés du vernis.

Le prétraitement thermique du support permet de libérer les contraintes internes dues à l'injection. L'application du vernis (à température ambiante) sur support à 50°C augmente la charge critique et réduit l'apparition des craquelures. La même observation est possible si le vernis est chauffé à 50°C avant l'application. La différence de propriétés est cependant plus faible dans ce cas, entre un support non chauffé et un à 50°C. Le simple fait de chauffer le support et/ou le vernis ne permet pas d'augmenter la recouvrance élastique. Cette étape présente des résultats moins avantageux que le chauffage par infrarouges. Les charges critiques et les recouvrances élastiques sont plus faibles. Les infrarouges permettent de chauffer plus efficacement la matière.

La mise en évidence de l'interaction entre le polycarbonate et le vernis a été possible par la mesure de l'angle de contact. Dès les premières secondes de contact, les monomères interagissent avec le support : il y a un phénomène de solubilisation. La présence ou non d'une interphase est difficile à établir puisqu'il s'agit de deux matériaux polymères de même nature chimique. L'observation par microscope à force atomique (AFM) permet de mettre en évidence la différence de propriétés mécanique mais ne nous a pas permis d'identifier précisément l'interphase.

Pour finir dans la dernière partie, une étude sur le comportement rhéologique du vernis a été menée. L'objectif est d'analyser la viscosité de produits PUA photo-réliculables à 100% d'extrait sec, afin de vérifier leur applicabilité dans des conditions industrielles. Ce sont des produits newtoniens avec une viscosité pouvant aller de 40 à plus de 100mPa.s. Elle peut descendre en dessous des 40mPa.s si le vernis est chauffé à 40°C. Cette caractéristique permet d'améliorer l'homogénéité et le tendu du vernis, une fois appliqué sur pièces 3D par le système de jupe/bol électrostatique. Cette technique requiert l'utilisation d'un masque en aluminium à l'arrière de la pièce à peindre afin d'améliorer la conductivité du support. Sans ce masque le vernis n'est plus attiré préférentiellement par le support et il y a un manque de produit déposé qui se traduit par un aspect opaque et non homogène. Le problème rencontré lors des essais semi-industriels est survenu au niveau de l'évolution de la viscosité du produit dans les tuyaux. Ceux-ci ne sont pas protégés de la lumière et ont donc permis au vernis de figer. Ceci est également dû à la faible quantité de vernis mis en jeu puisque les tuyaux ont un diamètre inférieurs à 10mm. En effet, lors de l'analyse de l'évolution de la viscosité en pot (sur 30g de vernis) en présence de lumière (néons et soleil), le produit a figé à partir du 69^{ème} jour. Avant cela seule la couleur a changé. Par contre, une fois maintenu à l'obscurité, le vernis conserve sa couleur, et sa viscosité initiale.

Ce travail nous a permis de mieux comprendre l'influence de l'irradiation UV sur les vernis PUA (100% extrait sec). Toutefois certains points n'ont pas été résolus et mériteraient d'être approfondis dans une étude future. Il s'agit principalement de l'étude de l'interphase entre le polycarbonate et le vernis. Est-ce qu'elle existe ? Quelle est sa taille ? Est-ce que l'amélioration de l'adhésion est liée à l'augmentation de l'interphase ?

La question de la formulation est aussi importante, puisque celle retenue contient des additifs. Il conviendrait de tester une formulation brute avec uniquement les monomères, oligomères et photo-amorceurs afin de vérifier les comportements trouvés. Ainsi, l'analyse des propriétés mécaniques du revêtement par DMA, pourrait être simplifiée et permettre de savoir quelle est l'influence du rayonnement UV sur le réseau formé.

Les modifications récentes apportées au banc d'essai permettraient de comparer le prétraitement par chauffage thermique et par infrarouge sur l'adhésion du vernis. En effet, il est maintenant possible de contrôler la température à la surface de l'échantillon lors de l'exposition infrarouge.

Enfin, il serait intéressant d'étudier l'impact de l'irradiation UV d'une lampe à arc afin de comparer les deux moyens les plus utilisés dans l'industrie.

Références bibliographiques

- [1] E. PRANDATO. Relations structure-propriétés et résistance à l'endommagement de vernis acrylate photo-polymérisables pour substrats thermoplastiques : évaluation de monomères bio-sourcés et de nano-charges. Matériaux polymères. Insa Lyon. 2013 (soutenue le 8.10.2013)
- [2] R.W. STOWE. Effect of UV Exposure Conditions on Speed, Depth of Cure and Adhesion. In : RadTech North America 2002, 9-12 avril, Indianapolis, IN. Fusion UV Systems, Inc, 2002, 11p
- [3] C.S.B. RUIZ, L.D.B. MACHADO, Influence of sample composition and processing parameters on the UV cure of clear coatings [en ligne], Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 208, 2003, pp 309-313, ISSN 0168-583X, Disponible sur <[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01113-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01113-3)> (consulté le 06.01.2012)
- [4] S.M. NOH, J. W. LEE, Dual-curing behavior and scratch characteristics of hydroxyl functionalized urethane methacrylate oligomer for automotive clearcoats,[en ligne] Progress in Organic Coatings, Volume 74, 2012, pp 257-269, ISSN 0300-9440, Disponible sur <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.01.002>> (consulté le 03.04.2013)
- [5] H. CLAEISSON, E. MALMSTRÖM, Rheological behaviour during UV-curing of a star-branched polyester, [en ligne] Progress in Organic Coatings, Volume 44, Issue 1, 2002, pp 63-67, ISSN 0300-9440, Disponible sur <[http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00242-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00242-9)>
- [6] S.S. LEE, A. LUCIANI, A rheological characterisation technique for fast UV-curable systems, [en ligne] Progress in Organic Coatings, Volume 38, Issues 3-4, 2000, pp 193-197, ISSN 0300-9440, Disponible sur <[http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00088-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00088-6)> (consulté le 06.12.2010)
- [7] A. BOTELLA SACCO. Suivi in situ de la photo-polymérisation UV de réseaux diméthacrylate / vinyl épais : étude des transitions structurales : simulation des expériences et application aux matériaux composites. Matériaux polymères et composites. Villeurbanne : Insa de Lyon, 2004, 187p.
- [8] ISO. Space environment (natural and artificial) - Process for determining solar irradiances. ISO 21348:2007, 20p.
- [9] P. DYEVIÈRE, P. MEREAU, Effets sur la santé de l'exposition professionnelle aux rayonnements ultraviolets. DMT 57 TC 48. Paris : INRS, 1994, 8p.
- [10] Université de Rennes. Chimie de l'Environnement [en ligne]. Disponible sur : <http://www.cima.ualg.pt/piloto/UVED_Geochimie/UVED/site/html/index.html>. (consulté le 12.09.2012)
- [11] I NICOLE, J DE LAAT, Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux: mesure du flux photonique par actinométrie chimique au peroxyde d'hydrogene, Water Research, Volume 24, Issue 2, February 1990, Pages 157-168, ISSN 0043-1354, 10.1016/0043-1354(90)90098-Q. Disponible sur : <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004313549090098Q>> (consulté le 06.02.2013)

- [12] L. DI CIOCCIO, Thin film transfer method, EP2073260 [en ligne]. 05/09/2012. Disponible sur <<http://www.freepatentsonline.com/EP2073260B1.html>> (consulté le 02.04.2013)
- [13] U. LOHBAUERA, C. RAHIOTIS, The effect of different light-curing units on fatigue behavior and degree of conversion of a resin composite, *Dental Materials*, 2005, volume 21, pp 608–615
- [14] T.-H. YOON, Y.-K. LEE, Degree of polymerization of resin composites by different light sources, *Journal of Oral Rehabilitation*, 2002, volume 29, pp 1165–1173
- [15] C. LEROY. Séchage UV-LED sans usage de gaz inerte. In : IST France. LED UV, 31 mars 2012, Paris, 26p
- [16] C. DECKER. Polymérisation sous rayonnement UV [en ligne]. In: *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*. Paris : Techniques de l'ingénieur, 2000, pp AM 3 044 -2 – AM 3 044 -14. Disponible sur : <<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plastochimie-et-analyse-physico-chimique-42139210/>> (consulté le 09.02.2011)
- [17] H. PELLETIER. Modification et photopolymérisation d'huiles végétales en vue de leur application dans les encres et vernis d'imprimerie [en ligne], Thèse ED « matériaux et génie des procédés » Grenoble, INPG Grenoble, 2005, 204 p. Disponible sur : <http://tel.archives-ouvertes.fr/index.php?halsid=sakmq5r9i0dk4fomuj197u097&view_this_doc=tel-00010307&version=1> (consulté le 05.07.2012)
- [18] E. DARQUE-CERETTI, B. MONASSE. Mise en peinture des plastiques. In: *Techniques de l'Ingénieur*, pp AM3785v2-1 – AM3785v2-11.
- [19] I. CORINCZOVA, C. DECKER, Scratch resistance of UV-cured acrylic clearcoats, *SCI Part B : Coating transaction*, 2006, Vol. 89, B2, p133-143.
- [20] B-H LEE, J-H CHOI, Coating performance and characteristics for UV-curable aliphatic urethane acrylate coatings containing Norrish type I photoinitiators, *JCT Research*, 2006, Vol 3, n°3, pp 221-229
- [21] A. SRIVASTAVA, D. AGARWAL, Analysing monomer performance: The effect of difunctional reactive diluents on the properties of UV-Curable polyurethane acrylates, *European Coating Journal*, 2008, n°4, pp 28-33
- [22] How to formulate...UV curable metal coatings? Sartomer, 2009, 3p
- [23] G.K. NOREN, Cationic UV-Curable formulation containing hydroxyl functional fluoropolymer resins, *JCT*, 2000, Vol. 72, n° 905, p53-59.
- [24] H. GU, K. REN, D. MARTIN, Cationic UV-Cured Coatings Containing Epoxidized Soybean Oil Initiated by New Onium Salts Containing Tetrakis(pentafluorophenyl)gallate Anion, *JCT*, 2002, Vol. 74, n° 927.
- [25] H.A NASH, H.J. DOCKTOR, D.C. WEBSTER, Effect of composition on performance properties in cationic UV-Curable Coating Systems, *JCT Research*, 2004, Vol. 1, n° 3, p153-161
- [26] R. CHAMBERLAIN, P.SCHMUGGE, Optimization of UV-Curing Multiple Elements by On-line Measurements. In: *International Wire & Cable Symposium, Inc. 54th ICWS*. 01 mars 2006, Rhode island [en ligne]. Disponible sur : <http://ecadigitallibrary.com/pdf/IWCS05/IWCS0535_hkd.pdf> (consulté le 12.09.2012)

- [27] J.-C. LAOUT. Formulation des peintures [en ligne]. In: Techniques de l'Ingénieur, Formulation. Paris : Techniques de l'ingénieur, 2005, pp M1507-1 – M1507-6 (consulté le 22.11.2012)
- [28] G. BERTHOUT. Développement industriel d'une plate-forme prototype : applications au traitement de surfaces et a la stérilisation par plasmas froids [en ligne]. Physique. Orleans : Université d'Orléans, 2002, 365p. Disponible sur : <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00512414/>> (consulté le 12.11.2012)
- [29] S.M. TREY, P. SIDENVALL, Dual cure (UV/thermal) primers for composite substrates-Effect of surface treatment and primer composition on adhesion, *Progress in Organic Coatings*, 2009, vol. 64, pp 489-496.
- [30] S. MARINOVIC, I. POPOVIC, The influence of different components on interpenetrating polymer network's (IPN's) characteristics as automotive top coats, *Progress in Organic Coatings*, 2010, vol. 68, pp 293–298
- [31] S-W. LEE, J-W PARK, Optical properties and UV-curing behaviors of optically clear semi-interpenetrated structured acrylic pressure sensitive adhesives, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2012, vol. 38, pp5–10
- [32] Y. HAN, A. TAYLOR, Scratch resistance and adherence of novel organic–inorganic hybrid coatings on metallic and non-metallic substrates, *Surface & Coatings Technology*, 2009, n°203, p2871-2877.
- [33] N. NAKAYAMA, T. HAYASHI. Synthesis of novel UV-curable difunctional thiourethane methacrylate and studies on organic–inorganic nanocomposite hard coatings for high refractive index plastic lenses. *Progress in Organic Coatings*, 2008, Vol. 62, pp 274–284.
- [34] K. L. MITTAL, Adhesion measurement of thin films, *Electrocomponent Science and Technology*, 1976, Vol. 3, pp. 21-42
- [35] D.A. HARDWICK, The mechanical properties of thin films : a review, *Thin Solid Films*, volume 154, 1987, pp.109-124.
- [36] Sartomer, Adhesion of Radiation Cured Coatings to Plastic, [en ligne] 4025 10/05 Disponible sur <<http://www.sartomer.com/litdetail.aspx?prid=4025>> (consulté le 11.01.2011)
- [37] S. SEPEUR, N. KUNZE, UV curable hard coatings on plastics, *Thin Solid Films*, 1999, vol. 351, pp 216-219
- [38] S.M. TREY, P. SIDENVALL, Dual cure (UV/thermal) primers for composite substrates-Effect of surface treatment and primer composition on adhesion, *Progress in Organic Coatings*, 2009, vol. 64, pp 489-496.
- [39] H. LY, M. TABADDOR, Coating failure in the pull-out of a multiply-coated optical fiber, *Polymer Testing*, 2005, vol. 24, pp 53–962
- [40] L. FERREIRA, M. EVANGELISTA, Improving the adhesion of poly(ethylene terephthalate) fibers to poly(hydroxyethyl methacrylate) hydrogels by ozone treatment: Surface characterization and pull-out tests, *Polymer*, 2005, 46, pp 9840–9850
- [41] J-C HEO, K-S KIM, A simple and novel method for the evaluation of adhesion properties between UV curable resin and stamp in UV-nanoimprint lithography (UV-NIL), *Microelectronic Engineering*, 2012, vol. 98, pp 64–69

- [42] A-E. DOLINKO, G-H. KAUFMANN, Feasibility study of a digital speckle pattern interferometry and bending test combined technique to investigate coating adhesion, *Optics and Lasers in Engineering*, 2008, vol. 46, pp 230–235
- [43] U. WIKLUND, M. BROMARK, Cracking resistance of thin hard coatings estimated by four-point bending, *Surface and Coatings Technology*, 1997, vol. 91, pp 57-63
- [44] S. ROCHE, Ph. BARBEAU, Influence of the substrate characteristics on the scratch and indentation properties of UV-cured clearcoats, *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 47, pp 37-48
- [45] W. BOENTORO, A. PFLUG, Scratch resistance analysis of coatings on glass and polycarbonate, *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp 3121–3125.
- [46] Y-H. HAN , A. TAYLOR, Characterisation of organic–inorganic hybrid coatings deposited on aluminium substrates, *Surface & Coatings Technology*, 2008, vol. 202, pp 1859–1868
- [47] P.R. CHALKER, S.J. BULL, D.S. Rickerby, A review of the methods for the evaluation of coating–substrate adhesion, *Materials Science and Engineering*, A140, 1991, pp 583-592.
- [48] F. BASHFORTH, J.C. ADAMS. An attempt to test the theory of capillarity action [en ligne] Cambridge University Press, Londres: 1883. Disponible sur : <<http://ia600500.us.archive.org/9/items/attemptttest00bashrich/attemptttest00bashrich.pdf>> (consulté le 21.04.2011)
- [49] W. BURNS TUCKER. Surface tension by pendant drops [en ligne]. Science. Massachusetts : Massachusetts Institute of Technology, 1938, 151p. Disponible sur : <<http://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/44474/35158026.pdf?sequence=1>> (consulté le 21.04.2011)
- [50] B. LE NEINDRE. Tensions superficielles et interfaciales [en ligne]. In: *Techniques de l'Ingénieur*. Paris : Techniques de l'ingénieur, 1993, pp K 475-1 – K 475-12. Disponible sur : <<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/constantes-mecaniques-et-viscosite-42339210/tensions-superficielles-et-interfaciales-k475/>> (consulté le 21.04.2011)
- [51] E. WATTIEZ, D. WATTIEZ, Etude de la copolymérisation d'oligomère acrylique avec la N-vinyl-2-pyrrolidone-I, *European Polymer Journal*, 1996, vol.32 n°4, pp 523-528
- [52] C.S.B RUIZ, L.D.B. MACHADO, Characterization of a clear coating cured by UV/EB radiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, Vol. 63, pp 481-483
- [53] L.F. AL-SAIDI, K.MORTENSEN, Environmental stress cracking resistance. Behaviour of polycarbonate in different chemicals by determination of the time-dependence of stress at constant strains. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, vol. 82, pp 451–461
- [54] K. YUKIYASU, M.W. URBAN, Interfacial spectroscopic studies of UV cured urethane acrylate coatings, *Progress in Organic Coatings*, 1999, vol. 35, pp 247-253.
- [55] R SCHWALM, L HÄUßLING, Tuning the mechanical properties of UV coatings towards hard and flexible systems, [en ligne] *Progress in Organic Coatings*, Volume 32, 1997, pp 191-196, ISSN 0300-9440, Disponible sur <[http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00060-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00060-X)>

- [56] A. PALANISAMY, B.S. RAO. Photo-DSC and dynamic mechanical studies on UV curable compositions containing diacrylate of ricinoleic acid amide derived from castor oil. *Progress in Organic Coatings*, 2007, vol. 60, pp 161–169
- [57] A.KRUPICKA, M. JOHANSSON, Use and interpretation of scratch tests on ductile polymer coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 46, pp 32–48.
- [58] T.KOCH, D. MACHL, Evaluation of scratch resistance in multiphase PP blends. *Polymer Testing*, 2007, vol. 26, p927–936
- [59] F, RIGAUDIÈRE , Y, GRALL et J-F LEGARGASSON, «I-2 : LA MESURE DES SOURCES ou METROLOGIE VISUELLE», *Oeil et Physiologie de la Vision* [En ligne], I-La stimulation visuelle, mis à jour le : 11/03/2009, Disponible sur <<http://lodel.irevues.inist.fr/oeiletpysiologiedelavision/index.php?id=142>> (consulté le 04.05.2012)
- [60] R.W. STOWE. Lamp Modification to Improve Mid- to Far-Field Irradiance and “Dose” for “3D” Curing. 1998
- [61] S. ZHU, Y. TIAN, Radical concentrations in free radical copolymerization of MMA/EGDMA, *Polymer*, Vol.31, 1990, pp 154-159
- [62] B. NABETH. Relations entre la structure et les propriétés de polyuréthanes et polyuréthanes acrylates. Application vernis : protection et impression des cartes et puces. Thèse ED des Matériaux de Lyon. Insa Lyon, 1994, 274p
- [63] D RATS, V HAJEK, L MARTINU, Micro-scratch analysis and mechanical properties of plasma-deposited silicon-based coatings on polymer substrates, [en ligne] *Thin Solid Films*, 340, 1999, pp 33-39, ISSN 0040-6090, Disponible sur <[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01338-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01338-8)>
- [64] T. NGUYEN, X. GU. Characterization Of Coating System Interphases With Phase Imaging Afm. In: *The Adhesion Society. 24th Annual Meeting of the Adhesion Society. Proceedings.* , Fév. 2001, Williamsburg, VA. Adhesion Society, Blacksburg, VA, Emerson, J. A., Editor, 2001, pp 68-70
- [65] R.H. FERNANDO, L-L. XING. Erratum to “Rheology parameters controlling spray atomization and roll misting behavior of waterborne coatings” [*Prog. Org. Coat.* 40 (2000) 35–38], *Progress in Organic Coatings*, 2001, vol. 42, pp 284–288

Annexes

Annexe A : Calcul du temps d'exposition sous la lampe UV

Le calcul des temps d'exposition s'est fait à partir de la mesure d'un temps de parcours sur une grande distance (cf. tableau 1) rapporté par simple produit en croix à la longueur de la lampe. La formule utilisée est la suivante :

$$t_x = l \cdot \frac{T_x}{L}$$

avec t : temps d'exposition sous la lampe (en s)

l : longueur de la lampe = 0,2073 m

T : temps de parcours d'un objet (en s)

L : longueur de parcours de l'objet

longueur totale : 1,83 m

25 mesures/s

Tx (s)	tx : Temps d'exposition (s)	Dose UV totale reçue (mJ/cm ²)	Pic d'irradiance (mW/cm ²)
88,78	9,27	-	-
88,84	9,28	-	-
82,78	8,64	-	-
72,37	7,56	2854	595
64,66	6,75	-	-
58,18	6,08	-	-
53,09	5,54	-	-
48,90	5,11	-	-
45,10	4,71	1779	589
41,57	4,34	-	-
38,40	4,01	-	-
38,31	4,00	1555	620

longueur totale : 1,985 m

2048 mesures/s

Tx (s)	tx : Temps d'exposition (s)	Dose UV totale reçue (mJ/cm ²)	Pic d'irradiance (mW/cm ²)
80,91	9,17	3394	852
80,92	9,17	-	-
71,78	8,13	-	-
58,24	6,60	-	-
49,06	5,56	-	-
42,44	4,81	-	-
37,16	4,21	1609	903
33,13	3,75	-	-
30,02	3,40	-	-
27,20	3,08	-	-
24,58	2,78	-	-
24,24	2,75	1030	867

Annexe B : Equation de l'évolution du rayonnement en fonction de la distance à la lampe (position focalisée)

Détermination des paramètres x et C dans l'équation $E = C \times \frac{1}{D+x}$

$$\text{(avec } C = \frac{E_0}{\tan \alpha} = \text{constante)}$$

Mesure sous une lampe à micro-ondes (Fusion Systems) avec une ampoule H focalisée du rayonnement UV en fonction de la distance à la lampe. Le radiomètre est immobile sous la lampe pendant 20s.

Distance (cm)	Dose UV (mJ/cm ²)	Pic d'irradiance (mW/cm ²)	N° de mesure
14,7	11083	954	1
9,6	26253	2174	2
6,4	39879	3346	3
5,3	48264	4093	4

Les deux paramètres sont déterminés en même temps. Il s'agit de tester différentes valeurs de x pour lesquelles la valeur de C donne le moins d'incertitude. Pour cela on calcule ce dernier pour chaque dose UV et pic d'irradiance mesuré pour ensuite calculer la moyenne, l'écart-type et l'incertitude (moyenne/écart-type *100).

$$C = E \times (D + x)$$

Valeur de C pour différents x

DOSE	2	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	3	2	-1	1
1	140754	141862	142971	144079	145187	146296	129671	140754	174003	151837
2	199523	202148	204773	207399	210024	212649	173270	199523	278282	225776
3	175468	179456	183443	187431	191419	195407	135589	175468	295105	215347
4	159271	164098	168924	173750	178577	183403	111007	159271	304063	207535
moyenne	168754	171891	175028	178165	181302	184439	137384	168754	262863	200124
écart-type	24938	25398	25952	26595	27319	28119	26117	24938	60196	33047
incertitude	14,78	14,78	14,83	14,93	15,07	15,25	19,01	14,78	22,90	16,51

PIC	2	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	3	2	-1	1
1	12116	12211	12307	12402	12497	12593	11162	12116	14978	13070
2	16522	16740	16957	17175	17392	17609	14348	16522	23044	18696
3	14722	15057	15392	15726	16061	16395	11376	14722	24760	18068
4	13507	13916	14326	14735	15144	15553	9414	13507	25786	17600
moyenne	14217	14481	14745	15009	15274	15538	11575	14217	22142	16859
écart-type	1870	1907	1952	2006	2068	2137	2047	1870	4908	2566
incertitude	13,15	13,17	13,24	13,37	13,54	13,75	17,69	13,15	22,17	15,22

Ainsi l'on trouve :

$$E \times (D - 2) = C \pm 14\%$$

Annexe C : Equation de l'évolution du rayonnement UV en fonction de la distance à la lampe (position défocalisée)

Détermination des paramètres x et C dans l'équation $E = C \times \frac{1}{D + x}$

$$\text{(avec } C = \frac{E_0}{\tan \alpha} = \text{constante)}$$

Mesure sous une lampe à micro-ondes (Fusion Systems) avec une ampoule H focalisée du rayonnement UV en fonction de la distance à la lampe. Le radiomètre est immobile sous la lampe pendant 20s.

Distance (cm)	Dose UV (mJ/cm ²)	Pic d'irradiance (mW/cm ²)	N° de mesure
14,7	1574	92	1
9,6	2405	142	2
6,4	3523	198	3
5,3	3895	219	4

Les deux paramètres sont déterminés en même temps. Il s'agit de tester différentes valeurs de x pour lesquelles la valeur de C donne le moins d'incertitude. Pour cela on calcule ce dernier pour chaque dose UV et pic d'irradiance mesuré pour ensuite calculer la moyenne, l'écart-type et l'incertitude (moyenne/écart-type *100).

$$C = E \times (D + x)$$

Valeur de C pour différents x

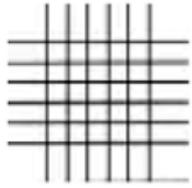
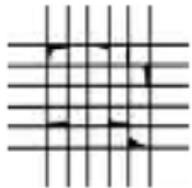
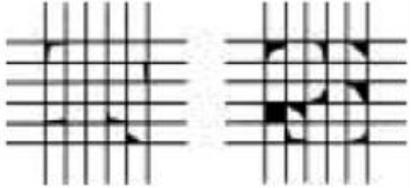
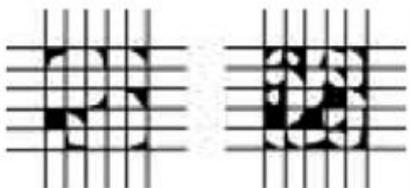
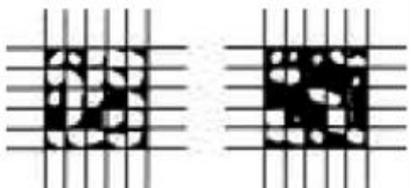
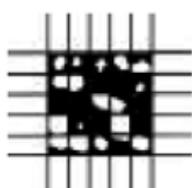
DOSE	1,2	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	2	-1	1	0
1	25027	24554	24397	24240	24082	23925	26286	21564	24712	23138
2	25974	25253	25012	24772	24531	24291	27898	20683	25493	23088
3	26775	25718	25366	25013	24661	24309	29593	19024	26070	22547
4	25318	24149	23760	23370	22981	22591	28434	16749	24539	20644
moyenne	25773	24918	24634	24349	24064	23779	28053	19505	25203	22354
écart-type	776	701	707	728	764	811	1374	2118	712	1171
incertitude	3,01	2,81	2,87	2,99	3,17	3,41	4,90	10,86	2,82	5,24

PIC	1,2	1,5	1,6	1,6	1,4	1,5	3	2	-1	1
1	1463	1490	1500	1500	1481	1490	1628	1536	1260	1444
2	1534	1576	1590	1590	1562	1576	1789	1647	1221	1505
3	1505	1564	1584	1584	1544	1564	1861	1663	1069	1465
4	1424	1489	1511	1511	1467	1489	1818	1599	942	1380
moyenne	1481	1530	1546	1546	1514	1530	1774	1611	1123	1449
écart-type	48	47	48	48	46	47	102	57	146	52
incertitude	3,25	3,05	3,08	3,08	3,07	3,05	5,72	3,54	13,03	3,62

Ainsi l'on trouve :

$$E \times (D + 1,2) = C \pm 14\%$$

Annexe D : Mesure d'adhérence par le test de quadrillage (Norme ISO 2409)

	<p>Classe ISO : 0 / ASTM Class : 5B</p> <ul style="list-style-type: none"> - Les des traits sont nets - Aucun carré du quadrillage n'est détaché
	<p>Classe ISO : 1/ ASTM Class : 4B</p> <ul style="list-style-type: none"> - De petites parties se détachent aux croisements - Proportion de surface affectée : < 5%
	<p>Classe ISO : 2/ ASTM Class : 3B</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ecaillage le long des entailles et aux intersections - Proportion de surface affectée : 5% - 15%
	<p>Classe ISO : 3/ ASTM Class : 2B</p> <ul style="list-style-type: none"> - Les carrés sont partiellement ou entièrement endommagés - Proportion de surface affectée : 15% - 35%
	<p>Classe ISO : 4/ ASTM Class : 1B</p> <ul style="list-style-type: none"> - Les carrés sont partiellement ou entièrement endommagés - Proportion de surface affectée : 35% - 65%
	<p>Classe ISO : 5/ ASTM Class : 0B</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ecaillage plus important que pour ISO 4 ou ASTM 1B - Proportion de surface affectée : > 65%

Annexe E : Paramètres de la goutte du vernis M5050 et des monomères déposées sur polycarbonate

Temps de contact (s)	Angle de contact (°)	Travail d'adhésion (mJ/m ²)	Coefficient d'étalement (mJ/m ²)
0	31,6 ± 0,7	40,6	-3,2
1	23,1 ± 0,7	42,0	-1,8
5	15,4 ± 0,4	43,0	-0,8
10	12,1 ± 0,5	43,3	-0,5
20	9,8 ± 0,9	43,5	-0,3

Figure 173 : Angles de contact, travail d'adhésion et coefficient d'étalement du vernis **M5050** sur le polycarbonate Makrolon ® AL2447 pendant différents temps de contact

Temps de contact (s)	Angle de contact (°)	Travail d'adhésion (mJ/m ²)	Coefficient d'étalement (mJ/m ²)
0	34,4 ± 0,4	63,5	'
0,04	32,1 ± 0,4	64,3	-5,3
0,08	30,3 ± 0,2	64,9	-4,7
0,12	29,7 ± 0,3	65,0	-4,6
0,16	28,8 ± 0,4	65,3	-4,3
0,2	28,5 ± 0,4	65,4	-4,2
0,24	27,2 ± 0,3	65,8	-3,8
0,28	26,7 ± 0,2	65,9	-3,7
0,32	26,6 ± 0,3	65,9	-3,7
0,36	25,9 ± 0,2	66,1	-3,5
0,4	25,6 ± 0,3	66,2	-3,4
0,6	24,3 ± 0,4	66,5	-3,1
1	22,6 ± 0,1	66,9	-2,7
1,2	22,5 ± 0,8	67,0	-2,6
1,6	21,5 ± 0,3	67,2	-2,4
2	21,2 ± 0,2	67,3	-2,3
2,4	20,8 ± 0,4	67,3	-2,3
2,8	20,2 ± 0,7	67,5	-2,1
3,2	20,4 ± 0,1	67,4	-2,2
4	20,0 ± 0,7	67,5	-2,1
5	20,2 ± 0,1	67,5	-2,1
10	20,0 ± 0,5	67,5	-2,1
15	19,7 ± 0,5	67,6	-2,0
60	18,7 ± 0,7	67,8	-1,8
120	18,8 ± 0,3	67,7	-1,9
300	19,4 ± 0,4	67,6	-2,0
600	17,7 ± 0,2	67,9	-1,7

Figure 174 : Angles de contact, travail d'adhésion et coefficient d'étalement du **monomère 1** sur le polycarbonate Makrolon ® AL2447 pendant différents temps de contact

Temps de contact (s)	Angle de contact (°)	Travail d'adhésion (mJ/m ²)	Coefficient d'étalement (mJ/m ²)
0	36,6 ± 0,5	59,1	-6,5
0,04	33,8 ± 0,6	60,1	-5,5
0,08	32,7 ± 0,2	60,4	-5,2
0,12	31,2 ± 0,2	60,8	-4,8
0,16	30,7 ± 0,2	61,0	-4,6
0,2	30,2 ± 0,3	61,1	-4,5
0,24	29,4 ± 0,3	61,4	-4,2
0,28	28,4 ± 0,3	61,7	-3,9
0,32	28,9 ± 0,6	61,5	-4,1
0,36	28,0 ± 0,6	61,8	-3,8
0,4	27,8 ± 0,2	61,8	-3,8
0,4	26,6 ± 0,4	62,1	-3,5
1	25,1 ± 0,5	62,5	-3,1
1,4	24,2 ± 0,4	62,7	-2,9
1,6	24,0 ± 0,1	62,8	-2,8
2	23,2 ± 0,6	62,9	-2,7
3	22,2 ± 0,2	63,2	-2,4
4	21,5 ± 0,4	63,3	-2,3
5	21,1 ± 0,2	63,4	-2,2
10	18,5 ± 0,4	63,9	-1,7
13	18,1 ± 0,3	64,0	-1,6
60	12,5 ± 0,4	64,8	-0,8
120	11,4 ± 0,3	64,9	-0,7
240	11,0 ± 0,3	65,0	-0,6

Figure 175 : Angles de contact, travail d'adhésion et coefficient d'étalement du monomère 2 sur le polycarbonate Makrolon ® AL2447 pendant différents temps de contact

Résumé

Le travail présenté porte sur l'étude de la résistance à la rayure d'un vernis acrylate liquide à 100% d'extrait sec et photo-réticulable, en fonction des conditions de réticulation et d'application. Ce vernis est destiné à être appliqué sur des substrats thermoplastiques. Une première étude réalisée sur support polycarbonate a permis de mettre en évidence l'interaction entre le supporte et les monomères du vernis.

La photo-polymérisation nécessite une source de rayonnement UV afin de former le réseau 3D. L'évolution de l'énergie (dose UV) et de la puissance (pic d'irradiance UV) a été décrite en fonction des différents paramètres de réglages (vitesse de défilement et position de l'échantillon sous la lampe, distance entre ces deux derniers, focalisation du rayonnement,).

La résistance à la rayure des revêtements a été caractérisée par le test de microscratch qui permet de mettre en évidence la transition ductile/fragile, ainsi que le comportement élastique du système feuille/substrat et donne une information sur le travail d'adhésion, selon le mode de rupture. Ces analyses ont été complétées par la mesure du taux de conversion.

Le réglage du rayonnement UV permet de modifier les propriétés finales du revêtement. Il existe également un lien entre l'angle d'incidence du rayonnement, l'épaisseur de vernis, et un préchauffage des matériaux avant l'application ou la réticulation, sur le taux de conversion et la résistance mécanique du film.

La rhéologie du vernis, en vue d'une application au bol rotatif avec effet électrostatique, a été étudiée. Nous avons montré l'influence du chauffage du vernis sur la viscosité. Les essais en conditions semi-industrielles ont permis de mettre en évidence les paramètres procédés impactant l'aspect et le tendu de la pièce.

MOTS-CLES : Photo-polymérisation / revêtement polyuréthane acrylate / vernis / polycarbonate / microscratch test / rayonnement UV / 100% extrait sec / dose UV / pic d'irradiance

Abstract

This research aimed to study the impact of the application and the curing process conditions on the UV-cured coating properties.

The UV formulation is a high solid content clear-coat, containing acrylates oligomer and monomers, and developed for thermoplastics substrate, to protect them against scratches. The characterization of the coating and the polycarbonate substrate showed the interaction between the two polymers.

UV irradiation is the key to create the polymer network. Several parameters can affect the evolution of its energy and intensity: the conveyor speed, the position of the sample under the bulb, the distance between the last two, and the focalisation of the UV rays.

The coating is then analysed in terms of scratch resistance, by the microscratch test. This test gives information about the ductile/brittle transition, the elastic behaviour and the adhesion work. It is completed by the reticulation rate measure. These properties can be modified by the UV radiation setting and the process conditions, like the angle of the support, the coating thickness, and the thermic pre-treatment of the materials before the application or the curing.

The clear coat is aimed to be sprayed by electrostatic rotary deposition. The study of the rheological behaviour of the liquid coating showed an impact of the heating on its viscosity. Semi-industrial tests allowed highlighting the process parameters in order to improve the coating levelling and appearance.

Keywords: photo-polymerisation / polyurethane acrylate coating / clear-coat / polycarbonate / scratch test / UV radiation / high solid content / UV energy / UV peak irradiance

NOM : **LAURENT**

DATE de SOUTENANCE : 7 janvier 2014

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : **Sabine**TITRE : **Développement et études de l'influence des procédés d'application et de réticulation de vernis acrylates photo-polymérisables (à 100% d'extrait sec)**

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2013ISALXXXX

Ecole doctorale : **Ecole Doctorale des Matériaux de Lyon**Spécialité : **Procédés Peintures**

RESUME :

Le travail présenté porte sur l'étude de la résistance à la rayure d'un vernis acrylate liquide à 100% d'extrait sec et photo-réticulable, en fonction des conditions de réticulation et d'application. Ce vernis est destiné à être appliqué sur des substrats thermoplastiques. Une première étude réalisée sur support polycarbonate a permis de valider la qualité du mouillage entre ce matériau et le vernis sélectionné.

La photo-polymérisation nécessite une source de rayonnement UV afin de former le réseau 3D. L'évolution de l'énergie (dose UV) et de la puissance (pic d'irradiance UV) a été décrite en fonction des différents paramètres de réglages (vitesse de défilement et position de l'échantillon sous la lampe, distance entre ces deux derniers, focalisation du rayonnement,).

La résistance à la rayure des revêtements a été caractérisée par le test de microscratch qui permet de mettre en évidence la transition ductile/fragile, ainsi que le comportement élastique du système feuil/substrat et donne une information sur le travail d'adhésion, selon le mode de rupture. Ces analyses ont été complétées par la mesure du taux de conversion.

Le réglage du rayonnement UV permet de modifier les propriétés finales du revêtement. Il existe également un lien entre l'angle d'incidence du rayonnement, l'épaisseur de vernis, et un préchauffage des matériaux avant l'application ou la réticulation, sur le taux de conversion et la résistance mécanique du film.

La rhéologie du vernis, en vue d'une application au bol rotatif avec effet électrostatique, a été étudiée. Nous avons montré l'influence du chauffage du vernis sur la viscosité. Les essais en conditions semi-industrielles ont permis de mettre en évidence les paramètres procédés impactant l'aspect et le tendu de la pièce.

MOTS-CLES :

Photo-polymérisation / revêtement polyuréthane acrylate / polycarbonate / microscratch test / rayonnement UV / 100% extrait sec / dose UV / pic d'irradiance

Laboratoire (s) de recherche :

Ingénierie des Matériaux Polymères – UMR CNRS 5223 – Laboratoire des Matériaux MacromoléculairesDirecteur de thèse: **J.Y. CHARMEAU**Président de jury : **Etienne FLEURY**

Composition du jury : **Valérie NASSIET** (*Rapporteur*)
Yves HOLL (*Rapporteur*)
Emmanuel ARAGON (*Examineur*)
Etienne FLEURY (*Examineur*)
Jean-Yves CHARMEAU (*Directeur de thèse*)
Anne BLOND (*Co-encadrante de thèse, Invitée*)
Sophie VIDAL (*Invitée*)