



HAL
open science

Optimisation du procédé de photopolymérisation pour l'élaboration de matériaux composites épais à matrice époxyde.

Cyrielle Ibanez

► **To cite this version:**

Cyrielle Ibanez. Optimisation du procédé de photopolymérisation pour l'élaboration de matériaux composites épais à matrice époxyde.. Polymères. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMR078 . tel-02449270

HAL Id: tel-02449270

<https://theses.hal.science/tel-02449270v1>

Submitted on 22 Jan 2020

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Chimie

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Optimisation du procédé de photopolymérisation pour l'élaboration de matériaux composites épais à matrice époxyde

**Présentée et soutenue par
Cyrielle IBANEZ**

**Thèse soutenue publiquement le 22 Novembre 2019
devant le jury composé de**

M. Michel GRISEL	Professeur des Universités, Université Le Havre Normandie	Président
Mme Céline CROUTXÉ-BARGHORN	Professeur des Universités, Université de Haute Alsace	Rapporteur
Mme Christine JOLY-DUHAMEL	Maître de Conférences HDR, ENSC Montpellier	Rapporteur
Mme Claire-Hélène BRACHAIS	Maître de Conférences, Université de Bourgogne	Examinatrice
Mme Laurence LECAMP	Professeur des Universités, Université de Rouen Normandie	Directrice de thèse
M. Philippe LEBAUDY	Professeur des Universités, Université de Rouen Normandie	Codirecteur de thèse

Thèse dirigée par Laurence LECAMP et Philippe LEBAUDY, laboratoire PBS



À mes amis

À ma famille

À Christophe

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit de thèse ont été effectués au laboratoire Polymères Biopolymères et Surfaces (UMR6270), au sein de l'équipe Matériaux Macromoléculaires (MM) à l'INSA de Rouen. Ils s'inscrivent dans le cadre du projet E2M2-Poly 3D financé par la Région Normandie.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury, Mme Claire-Hélène Brachais, Mme Céline Crouxé-Barghorn, Mme Christine Joly-Duhamel et M. Michel Grisel d'avoir consacré du temps à l'évaluation de ces travaux, je les remercie également pour la discussion et les propositions intéressantes amenées durant la soutenance.

Je remercie également Philippe Lebaudy, co-directeur de cette thèse, pour ses quelques conseils concernant l'aspect physique du rayonnement et pour son humour corrosif.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma directrice de thèse Laurence Lecamp, pour ta gentillesse, ta pédagogie, ta patience et ta tempérance (bien utile, parfois, pour contenir mes élans énergétiques). Ce fut un plaisir de partager ces trois années avec toi, j'ai énormément appris à tes côtés, aussi bien professionnellement que personnellement, merci pour ta grande disponibilité et ton œil de lynx qui n'a rien à envier aux performances des snipers les plus aguerris... Bien que ces talents n'aient pas suffi le 11 juillet 2019, lors de cette partie de laser game, je tiens ici à vous présenter mes excuses, à tous les deux, pour mon acharnement à votre **encontre**. même si, à ma décharge, vous portiez un tee shirt blanc !

Je remercie Émilien Ferrand pour l'élaboration des contre-moules, sans eux la caractérisation des composites aurait été bien compliquée.

Je remercie également Fabrice Burel de m'avoir accueillie au sein de son équipe, nous n'avons pas directement travaillé ensemble, mais tes remarques expertes se sont toujours révélées pertinentes et constructives. Je tiens à remercier les membres permanents de l'équipe MM, pour leur aide et leurs conseils : Gaëlle, Nico, Catherine, Daniela, Boulos. Je remercie tout particulièrement Fabien pour les DMA et le super travail effectué sur la partie composites.

Mention spéciale à l'attention de Nasreddixsme pour tous ces moments de bonne humeur partagés avec toi. Je pense que petit caillou et moi-même sommes venus te déconcentrer au bureau autant que toi tu as pu le faire, notamment pour venir faire du tennis ou lancer la ventouse verte...

En parlant de rigolade, comment ne pas mentionner mes partenaires de laboratoire, doctorants et post-doctorants, rencontrés au cours de ces 3 années. Je remercie tout d'abord Juancho la patata et mémé (Arlette) ainsi que leurs moitiés Mounia et Matthieu, pour tous ces bons moments passés au labo et en dehors, je suis ravie de vous avoir rencontrés et j'attends la suite des événements avec impatience ! Un énorme merci à Gigi, pièce maîtresse du trio « infernal », ton départ a créé un grand déséquilibre. Ces presque 3 ans en ta compagnie furent un régal, on aura quand même bien ri au labo mais pas seulement, merci pour tout ! Merci à mon collègue de bureau de la première semaine à la dernière, Pierre bien évidemment, malgré ton fort caractère (je te renvoie l'ascenseur) on a effectivement bien rigolé pendant 3 ans, l'expérience n'aurait pas été la même sans un gros beauf dans ton genre. Mettre de la « vie au laboratoire » avec Gigi et toi a été un plaisir et un vrai jeu d'enfant, merci pour tous ces bons moments passés en ta compagnie. Je remercie bien évidemment Assala, pour toutes nos discussions très intéressantes à propos de tout mais surtout pour ta solidarité à toute épreuve, rendre Pierre fou avec ça aura été tellement drôle !!! Je remercie également mon autre collègue de bureau Alice (Gongon) présidente de la FRET (Fédération de Rage Et Tarot) pour toutes nos discussions de filles, pour nos sessions râlage pour se défouler, je n'oublierai pas ces 2 ans avec toi et je te souhaite bon courage pour la fin ! Je remercie également BB et Val, pour toutes nos discussions édifiantes et des plus pertinentes, je dois cependant avouer que vos loooooongs soupirs d'exaspération ne me manquent absolument pas ! See you soon pour de nouvelles aventures à Paris. Je tiens également à remercier Bô, Xuelian et Yuzhen pour leur gentillesse au quotidien au laboratoire et nos échanges interculturels et culinaires ! Merci aussi à Muche arrivé en fin de course pour me tenir compagnie en pause clope et au petit nouveau, Vincent, j'ai passé de très bons moments avec vous. Enfin merci à Paul, mon stagiaire pas si naze que ça, pour le travail accompli sur la RICFP, toujours dans la bonne humeur.

Un énorme merci à Juan, Mounia, Pierre, Lulu, Ghislain, Jeanne et Alice de m'avoir hébergée à tour de rôle, ces soirées avec vous furent un réel plaisir de la fin de la rédaction à la soutenance, à charge de revanche !

Je remercie également Axelle, Mumu et Gio pour leur aide avec la partie administrative durant ces trois ans. Et merci à Sarah, Christine et Laura pour toutes nos discussions et votre bonne humeur au quotidien.

Je remercie très sincèrement mes vieilles copines de lycée (Marie, Caro, Lizou et Maev) et de l'ESCOM (Apo, Po, Lolo, Manon, Eva) d'être venues pour la majorité, mais surtout de me

supporter depuis tant d'années (voire décennies). Votre amitié est primordiale, grâce elle et à votre folie, j'ai pu traverser ces 3 ans de thèse, les moments passés avec vous sont toujours source d'énergie et de joie, mille fois merci.

Je remercie infiniment ma famille qui s'est déplacée en nombre pour me soutenir le jour de la soutenance, ces souvenirs resteront gravés. Merci à mes parents de m'avoir toujours soutenue et encouragée dans tout ce que j'ai pu entreprendre jusqu'ici, merci pour tout ce que vous avez fait pour nous (Yann et moi bien sûr). Merci à mon frangin, Yann, pour ton soutien en toutes circonstances mais surtout pour tous les bons moments que l'on passe ensemble quand on se retrouve en Brebre principalement, grâce à notre super grand-mère et nos super oncles. Merci à tous mes bretons, nantais, brénadiens pour tous ces moments formidables passés ensemble depuis tant d'années... Merci braz !

Enfin, the last but not the least, je remercie infiniment mon monsieur, Christophe, pour ton soutien sans faille (à ta manière) et particulièrement ces 3 dernières années, tu es et as été ma bouffée d'air frais. Merci de me supporter depuis toutes ces années et de façon quotidienne depuis peu, grâce à toi la vie est tout de suite si facile, un immense merci pour tout...

Liste des abréviations

AROP : Anionic ring opening polymerization
ATG : Analyse thermogravimétrique
ATR : Réflectance Totale Atténuée (Attenuated Total Reflectance)
BDE : 1,4-butanediol diglycidyl éther
Bis-GMA : Glycidyl diméthacrylate de Bisphénol A
BPO : Peroxyde de benzoyle
CFRP: Carbon fiber reinforced plastic
CHDGE: Cyclohexane diol diglycidyléther
CMC : Composites à matrice céramique
CMM : Composites à matrice métallique
CMO : Composites à matrice organique
CNPs : Nanoparticules de carbone
COV : Composés organiques volatiles
CROP : Cationic ring opening polymerization
DBN : 1,5-diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-ène
DBU : 1,8-diazabicycloundéc-7-ène
DDM : 4,4-diaminodiphényl méthane
DDS : 4,4-diaminodiphényl sulfone
DGEBA : Diglycidyl éther de bisphénol A
DIPEA : N,N-diisopropyléthylamine
DMA : Dynamic Mechanical Analysis
DMAP : Diméthylamino-pyridine
DMPA : 2,2-diméthoxy-2-phenylacétophénone
DSC : Differential Scanning Calorimetry
EOM : 3-éthyl-3-oxetaneméthanol
FP : Frontal polymerization
FRCP : Frontal radical cationic polymerization
FRP: Fiber reinforced plastic
GFRP: Glass fiber reinforced plastic

GPTMS : (3-Glycidyoxypropyl) trimethoxysilane

HDDGE : Hexanediol diglycidyléther

HD-PE : High density polyethylene

HHPA : Anhydride hexahydrophthalique

HMPA : Anhydride méthyl hexahydrophthalique

HOPH : 4-[(2-hydroxytétradécyl)oxy] phényl} phényliodonium hexafluoroantimonate

i250 : Irgacure 250[®] Iodonium, (4-methylphényl)[4-(2-méthylpropyl) phényl]-,hexafluorophosphate

IPB : (tolcumyl) iodonium tétrakis (pentafluorophényl) borate

IPN : Interpenetrated network

IR : Infrarouge

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

ITX : 2-isopropylthioxanthone

KFRP: Kevlar fiber reinforced plastic

LD-PE : Low density polyethylene

MLT : Minimal layer thickness

MOFs : Metal-organic framework

n : Indice de réfraction

NaBPh₄ : Sodium tetraphényl borate

NPDGE : Néopentanediol diglycidyléther

NPs : Nanoparticules

NVK : N-vinylcarbazole

PA : Polyamide

PA : Anhydride phtalique

PAI : Polyamide-imide

PAROP : Photoanionic ring opening polymerization

PBT : Polybutylène téréphtalate

PC : Polycarbonate

PCROP : Photocationic ring opening polymerization

PEEK : Polyétheréthercétone

PEI : Polyetherimide

PET : Polyéthylène téréphtalate

PETMP : Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)

PGA : Photogénérateur d'acide

PGB : Photogénérateur de base

PI : Photoinitiator

PP : Polypropylène

PPS : Polysulfure de phénylène

PS : Photosensibilisateur

PU : Polyuréthane

RICFP : Radical induced cationic frontal photopolymerization

RICP : Radical induced cationic photopolymerization

RMN : Résonance magnétique nucléaire

ROP : Ring opening polymerization

RTI : Radical thermal initiator

TA : Température ambiante

TBD : 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène

TBD. NaBPh₄ : 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène tétraphénylborate de sodium

TD : Thermodurcissable

TEA : Triéthylamine

TEGDMA : Triéthylène glycol diméthacrylate

T_g : Température de transition vitreuse

TGA : Thermogravimetric analysis

TGDDM : 4,4-tétradiglycidyl diaminodiphényl méthane

TGDP : 4,4-tétradiglycidyl diaminophényle

TMPGE : Triméthylolpropane triglycidyl ether

TP : Thermoplastique

TPED : 1,1,2,2-tetraphénylthane- diol

UV : Ultra-violet

UVR6110® : 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexanecarboxylate

UVR6128® : Bis (3,4-epoxy cyclohexylmethyl) adipate

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : Étude bibliographique

Introduction.....5

I. Généralités sur les matériaux composites.....5

1. Classification selon le renfort.....6

1) Les composites fibreux.....6

2) Les composites à particules.....7

3) Les composites structuraux.....8

2. Classification selon la matrice.....10

1) Les thermoplastiques.....10

2) Les thermodurcissables.....11

II. La matrice époxyde.....12

1. Structure et propriétés des résines époxydes.....12

1) Les résines époxydes glycidyl éther.....12

2) Les résines époxydes cycloaliphatiques.....14

2. Polymérisation des résines époxydes.....14

1) Polymérisation par étapes.....15

2) Polymérisation en chaîne par ouverture de cycle (ROP)17

III. La photopolymérisation des époxydes.....18

1. PCROP des époxydes.....19

1) Mécanisme et photoamorceurs.....19

2) Réactivité des monomères époxydes.....22

2. PAROP des époxydes.....23

3. Limites du procédé de photopolymérisation et stratégies de contournement.....	24
1) Diminution de l'absorbance du milieu.....	25
2) Post-polymérisation.....	26
3) Dual cure.....	28
IV. Photocomposites époxydes.....	33
1. La diffusion de la lumière dans les formulations chargées.....	33
2. Photocomposites à renfort transparent.....	35
1) Nanoparticules inorganiques.....	35
2) Création du renfort inorganique in situ.....	37
3. Photocomposites à renfort opaque.....	38
1) Nanoparticules de carbone.....	38
2) Sphères de polymère.....	40
4. Stratégies pour l'obtention de photocomposites épais.....	41
1) Utilisation de la RICFP.....	41
2) Modulation de l'indice de réfraction du milieu polymérisable.....	47
Conclusion.....	52
Références.....	53

Chapitre 2 : Étude de la photopolymérisation de formulations époxydes non chargées

Introduction.....	64
I. Choix du système réactionnel et méthode de suivi de la réaction de photopolymérisation.....	65
1. Les résines.....	65

2.	Le système photoamorçant.....	67
3.	Méthode de suivi de la réaction en temps réel.....	68
II.	Étude de la PAROP des résines époxydes.....	70
1.	Préparation des formulations.....	70
2.	Influence de la température.....	70
3.	Influence de l'intensité d'irradiation.....	73
4.	Influence du temps d'irradiation.....	75
5.	Influence de la composition de la formulation (thiol-époxy)	77
III.	Étude de la PCROP des résines époxydes.....	81
1.	Influence de la température et de l'intensité d'irradiation.....	81
2.	Influence du temps d'irradiation.....	84
IV.	Comparaison de la PCROP et de la PAROP.....	85
1.	Allure des spectres IR.....	85
2.	Ordre de réactivité des résines.....	87
3.	Efficacité du système photoamorçant.....	89
4.	Élaboration d'échantillons épais.....	90
	Conclusion.....	94
	Références.....	95

Chapitre 3 : Élaboration de photocomposites : paramètres influants et optimisation

	Introduction.....	98
I.	Choix et caractérisation du système étudié.....	98
1.	La matrice.....	98

2.	La charge.....	99
1)	Propriétés optiques.....	99
2)	Fonctionnalisation.....	100
II.	Étude de la photopolymérisation de formulations chargées.....	103
1.	Photopolymérisation de systèmes non diffusants.....	104
2.	Photopolymérisation de systèmes diffusants.....	105
1)	Étude des cinétiques.....	105
2)	Étude des propriétés optiques.....	107
3.	Conclusion.....	114
III.	Caractérisation des propriétés mécaniques des photocomposites.....	115
1.	Élaboration des échantillons et analyse DMA.....	116
2.	Influence de la taille des charges.....	118
3.	Influence des conditions d'irradiation.....	122
4.	Influence de la matrice.....	124
	Conclusion.....	127
	Références.....	128

Chapitre 4 : Élaboration de photocomposites par RICFP

	Introduction.....	130
I.	Étude de l'efficacité du couple i250/TPED comme système amorceur de RICFP.....	131
1.	Préparation des formulations.....	131
2.	Étude des cinétiques de photopolymérisation.....	132
3.	Influence du temps d'irradiation.....	134
4.	Conclusion.....	135

II.	Élaboration et caractérisation de composites épais par RICFP.....	136
1.	Influence de la présence de charges.....	136
2.	Propriétés mécaniques.....	137
1)	Influence du taux de charges.....	137
2)	Influence du temps d'irradiation.....	139
III.	Comparaison des procédés de photopolymérisation.....	140
	Conclusion.....	144
	Références.....	145
	 Conclusion générale.....	 146
	 Annexe 1 : Techniques d'analyses.....	 149
	 Annexe 2 : Résultats expérimentaux complémentaires au chapitre 2.....	 153
	 Annexe 3 : Résultats expérimentaux complémentaires au chapitre 3.....	 158



Introduction générale

La diminution de la consommation des énergies fossiles est actuellement un enjeu majeur aussi bien au niveau économique qu'écologique. C'est ainsi que dans les domaines aéronautique et automobile, par exemple, les industries cherchent à diminuer le poids des appareils pour limiter la consommation de carburant. Dans cette optique, depuis plusieurs dizaines d'années, elles cherchent à remplacer un maximum de pièces métalliques par des matériaux plastiques présentant des propriétés mécaniques, thermiques, électriques et de résistance chimique équivalentes mais avec une masse beaucoup plus légère. Les composites répondent à ces critères avec un large choix de matériaux, renforts, matrices et techniques de mise en œuvre amplement développées et toujours en cours de développement dans une démarche d'amélioration continue.

Le but premier d'un matériau composite est de renforcer les propriétés (mécaniques le plus souvent) d'un matériau plastique à l'aide d'un renfort, sous forme de fibres ou de charges. Ainsi la résine, constituant la matrice et contenant le renfort, polymérise et forme un réseau rigide renforcé par ce dernier. Il existe deux grands procédés de polymérisation des résines : le procédé thermique et le procédé photochimique.

Le procédé photochimique présente de nombreux avantages. Tout d'abord, c'est un procédé facile à mettre en œuvre, extrêmement rapide et permettant un contrôle spatio-temporel de la réaction de polymérisation. De plus, par rapport à une polymérisation thermique, la photopolymérisation est un procédé plus vert car moins énergivore (donc plus économique) et sans émission de COV. Cependant, l'inconvénient principal de ce procédé est l'épaisseur photopolymérisable qui est limitée à quelques centaines de μm^1 du fait de l'absorption de la lumière par la matrice (loi de Beer-Lambert). Pour cette raison, la photopolymérisation est un procédé très utilisé dans le domaine des revêtements, peintures, traitements de surface, impression 3D, électronique ... mais beaucoup moins trivial dans le domaine des applications composites.

En effet, au problème d'absorption de la lumière par la matrice, s'ajoutent des problèmes liés à l'absorption et/ou la diffusion de la lumière par les charges. Il existe deux façons de s'affranchir du phénomène de diffusion de la lumière : en travaillant avec des charges de taille nanométrique qui ne répondent pas toujours aux propriétés attendues en termes d'application et peuvent présenter des risques toxicologiques, ou en faisant coïncider au mieux l'indice de réfraction de la matrice avec celui de la charge.^{2,3} Ainsi la charge devient optiquement transparente pour le

rayonnement, ce qui permet de photopolymériser la matrice de manière homogène et, par conséquent, d'obtenir un matériau présentant des propriétés mécaniques optimales sur une épaisseur plus importante.⁴ Cette approche est toutefois soumise à deux contraintes importantes. La première est que l'indice de réfraction de la matrice organique varie en fonction du degré de conversion et de la température de celle-ci.⁵⁻⁸ La deuxième contrainte est qu'une qualité médiocre de l'interface charges / matrice due à la présence de vides autour de la charge et résultant d'une contraction de volume de la résine lors de la photopolymérisation ou encore d'une mouillabilité des charges insuffisante par la matrice, peut générer des phénomènes de diffusion/réflexion de la lumière et accentuer cette hétérogénéité.

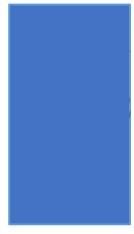
Des travaux antérieurs réalisés au sein de notre laboratoire ont permis de caractériser l'évolution de l'indice de réfraction d'une matrice organique au cours de sa photopolymérisation en fonction de sa composition et de sa température, et de valider le concept d'égalisation des valeurs d'indice pour diminuer le phénomène de diffusion dans le cas de matrices acryliques.⁷ En revanche, l'impact de cette différence d'indice de réfraction d'une formulation photopolymérisable sur les propriétés mécaniques finales des composites obtenus sous UV n'a jamais été étudié. L'enjeu de cette thèse est donc d'élaborer des matériaux composites épais sous rayonnement UV, en se concentrant tout particulièrement sur le choix de la formulation photopolymérisable de façon à minimiser au maximum le phénomène de diffusion de la lumière. Le matériau composite modèle choisi pour cette étude est constitué d'une matrice époxyde et de particules de silice comme renfort. Ces choix ont été dictés par l'indice de réfraction de chaque entité, et par le fait que les matrices époxydes sont couramment utilisées dans les matériaux composites et présentent l'avantage d'une faible contraction de volume comparé aux matrices acryliques classiquement utilisées en photopolymérisation.

Cette étude se décompose en quatre chapitres. Après une présentation générale des matériaux composites, le premier chapitre est consacré à l'état de l'art des différents modes de polymérisation des résines époxydes et des avancées dernièrement recensées concernant l'élaboration de matériaux composites sous UV, les problèmes rencontrés et les solutions proposées par la communauté scientifique. Le deuxième chapitre présente une étude comparative des deux modes de photopolymérisation de formulations époxydes non chargées : la voie cationique et la voie anionique. L'objectif final de cette étude est de déterminer les résines époxydes qui seront utilisées pour élaborer les composites ainsi que le mode de polymérisation qui sera le plus à même de conduire à des photocomposites épais. Le troisième chapitre est dédié à l'étude des cinétiques de réaction sous UV et de transmission du

rayonnement au cours de la photopolymérisation de formulations chargées. Les propriétés mécaniques des photocomposites produits y sont également présentées. Enfin, dans le dernier chapitre, nous nous sommes brièvement intéressés à une technique développée très récemment, la RICFP qui combine un amorçage photochimique à une propagation de la réaction en profondeur grâce à la chaleur générée par la réaction de photopolymérisation.

Références

1. Garra, P., Dietlin, C., Morlet-Savary, F., Dumur, F., Gigmes, D., Fouassier, J. P. & Lalevée, J. Photopolymerization of thick films and in shadow areas: A review for the access to composites. *Polym. Chem.* **8**, 7088–7101 (2017).
2. Suzuki, H., Taira, M., Wakasa, K. & Yamaki, M. Refractive-index-adjustable fillers for visible-light-cured dental resin composites: preparation of TiO₂-SiO₂ glass powder by the sol-gel process. *J Dent Res* **70**, 883–888 (1991).
3. Shortall, A. C., Palin, W. M. & Burtscher, P. Refractive Index Mismatch and Monomer Reactivity Influence Composite Curing Depth. *J. Dent. Res.* **87**, 84–88 (2008).
4. Aloui, F., Lecamp, L., Lebaudy, P. & Burel, F. A numerical tool for studying photopolymerization inside thick composites: Influence of optical properties on the conversion profiles for a silica/TEGDMA-BisGMA formulation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **356**, 418–424 (2018).
5. Hadis, M. A., Tomlins, P. H., Shortall, A. C. & Palin, W. M. Dynamic monitoring of refractive index change through photoactive resins. *Dent. Mater.* **26**, 1106–1112 (2010).
6. de Boer, J., Visser, R. J. & Melis, G. P. Time-resolved determination of volume shrinkage and refractive index change of thin polymer films during photopolymerization. *Polymer.* **33**, 1123–1126 (1992).
7. Aloui, F., Lecamp, L., Lebaudy, P. & Burel, F. Photopolymerization of an Epoxy Resin: Conversion and Temperature Dependence of its Refractive Index. *Macromol. Chem. Phys.* **217**, 2063–2067 (2016).
8. Hayki, N., Lecamp, L., Désilles, N. & Lebaudy, P. Kinetic study of photoinitiated frontal polymerization. Influence of UV light intensity variations on the conversion profiles. *Macromolecules* **43**, 177–184 (2010).



Chapitre 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Cette thèse a pour but l'optimisation du procédé de photopolymérisation de matériaux composites épais. Les difficultés soulevées par la communauté scientifique inhérentes à ce sujet et les solutions proposées seront exposées dans ce chapitre bibliographique.

Dans un premier temps, des généralités sur les matériaux composites seront présentées. Ce travail de thèse se focalisant sur les matériaux composites à matrice époxyde, nous nous intéresserons, dans un deuxième temps, aux résines époxydes couramment employées dans ce domaine, aux propriétés qu'elles confèrent au matériau final et aux différentes voies de polymérisation de celles-ci : thermique et photochimique. Ce dernier procédé sera exposé plus en détail dans une troisième partie. Les limitations concernant l'épaisseur de matériau photopolymérisable ainsi que les stratégies employées pour les contourner seront décrites dans la partie suivante. Enfin, la problématique liée à l'ajout de renfort au sein d'une formulation photopolymérisable ainsi que les solutions les plus prometteuses pour pallier ce problème seront exposées.

I. Généralités sur les matériaux composites

Un matériau composite est un matériau hétérogène composé d'au moins deux entités distinctes non miscibles : une matrice qui assure la cohésion du matériau et un renfort qui lui confère un caractère résistant face aux différentes sollicitations extérieures et ce de façon homogène. De cette manière, il est possible d'améliorer les propriétés du matériau final comme la résistance mécanique, la rigidité, la résistance chimique, la tenue à la fatigue, la conductivité électrique et thermique, la résistance à l'abrasion, la densité... Des additifs peuvent également être ajoutés pour moduler les propriétés et aider à la mise en œuvre...¹

Les matériaux composites peuvent être classés en deux catégories² selon la matrice (céramique, métallique ou organique) ou selon le type de renfort utilisé (fibres, particules, matériaux structuraux), comme illustré ci-après.

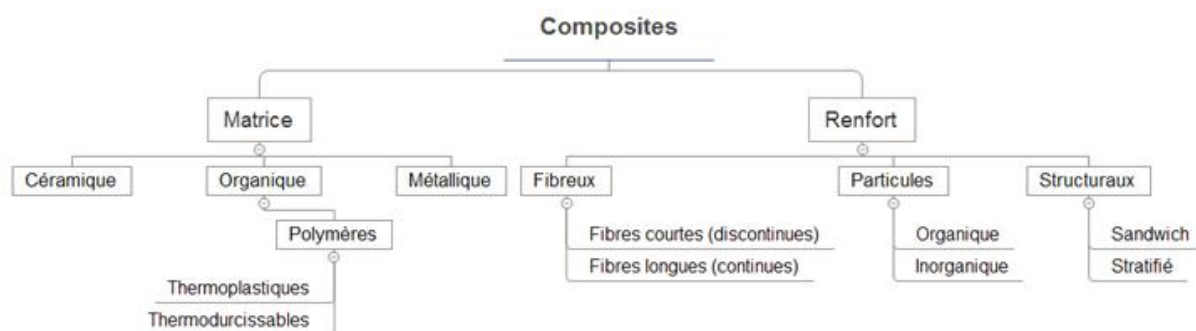


Figure 1 : Classification des composites

1. Classification selon le renfort

1) Les composites fibreux

Les composites renforcés par des fibres (FRP fiber reinforced plastic) sont les plus représentés sur le marché et sont utilisés pour de nombreuses applications industrielles comme l'aéronautique, l'aviation, l'automobile... L'efficacité du renfort par des fibres dépend de plusieurs paramètres : la forme (diamètre et section (cylindrique ou rectangulaire)), l'orientation (unidirectionnelle, bidirectionnelle, multidirectionnelle, aléatoire) et la nature des fibres (synthétique ou naturelle, continue ou discontinue). Le choix s'opère selon le cahier des charges à respecter. De manière générale, les fibres sont reconnues pour leur haute résistance à la traction mais pas à la compression.

Dans la catégorie des fibres synthétiques, les fibres les plus couramment utilisées dans les matériaux composites sont les fibres de verre reconnues pour leur très haute résistance, flexibilité, souplesse et leur résistance chimique.³ Leur prix bas favorise leur utilisation en grande quantité dans la matrice pour renforcer au mieux les matériaux utilisés dans la grande distribution.⁴ Les fibres de carbone sont également très utilisées en composite et entrent principalement dans la composition de matériaux à haute performance du fait de leur très haute résistance mécanique, leur haut module à la traction et leur résistance à l'usure exceptionnelle.⁵ Les fibres aramides (type Kevlar) peuvent également être citées. Elles présentent un allongement à la rupture faible mais une résistance à la traction et un module élevés comparés aux autres types de fibres synthétiques.

Ces dernières années, par souci écologique, de plus en plus d'études se sont orientées vers l'incorporation de fibres naturelles dans les matériaux composites. Cependant, les caractéristiques techniques, et notamment mécaniques (Tableau 1), de ces matériaux n'égalent pas celles des matériaux à base de fibres synthétiques.⁶

Tableau 1 : Propriétés mécaniques des fibres utilisées dans les matériaux composites⁷

Fibre	Type	Densité (10 ³ kg/m ³)	Élongation (%)	Ténacité (MPa)	Module d'Young (GPa)
Aramide	Synthétique organique	1,4	3,3 – 3,7	3000 – 3450	63 – 67
Kevlar 49	Synthétique organique	1,45	2	2800	124
SiC	Synthétique organique	3,08	0,8	3440	400
Verre E	Synthétique inorganique	2,5	2,5	2000 – 3500	70
Verre S	Synthétique inorganique	2,5	2,8	4570	86
Alumine	Synthétique inorganique	3,95	0,4	1900	379
Carbone	Synthétique inorganique	1,4	1,4 – 1,8	4000	230 – 240
Coton	Naturel	1,5	7,0 – 8,0	287 – 597	5,5 – 12,6
Jute	Naturel	1,3	1,5 – 1,8	393 – 773	26,5
Lin	Naturel	1,5	2,7 – 3,5	345 – 1035	27,6
Chanvre	Naturel	-	1,5	690	-
Ramie	Naturel	-	3,6 – 3,8	400 – 938	61,1 – 128
Sisal	Naturel	1,5	4 – 6	511 – 635	9,4 – 22
Coco	Naturel	1,2	30	175	4,0 – 6,0
Bananier	Naturel	1,3	2 – 4	750	29 – 32
Ananas	Naturel	1,56	-	172	62
Huile de palme	Naturel	1,55	-	100 – 400	26,5
Bois	Naturel	1,5	-	1000	40

2) Les composites à particules

Dans cette catégorie, les particules ou charges introduites dans la matrice composite ont pour objectif de renforcer cette dernière, principalement en diminuant la ductilité du matériau par augmentation de son module d'Young.^{1,8} Du fait de leur géométrie, principalement bidimensionnelle, les particules (ou écailles) confèrent résistance et rigidité au matériau selon

deux directions, contrairement aux fibres (renfort unidirectionnel). Enfin, l'ajout de particules améliore les propriétés barrière des composites.^{9,10}

Les composites à particules présentent un avantage majeur comparés aux composites à base de fibres. En effet, les particules peuvent être introduites en plus grande quantité et sont dispersées beaucoup plus facilement et de façon plus homogène, conduisant alors à des matériaux plus denses. De ce fait, l'enrobage des particules est plus aisé et nécessite une quantité de matrice moindre. Ceci peut être exemplifié par les composites renforcés par des particules de verre. Ils présentent des propriétés similaires (résistance et rigidité) voire supérieures aux GRFP (glass fiber reinforced plastic). Cependant, si l'état de la surface des particules est de mauvaise qualité ou présente des défauts, cela peut affecter les propriétés mécaniques du matériau final comparé à un GFRP dont les fibres ont une surface très régulière.¹

Les composites à particules inorganiques sont utilisés, par exemple, dans le domaine de la construction. Le béton est ainsi un composite à matrice ciment renforcée par des particules de sable et de gravier. Par ailleurs, des particules métalliques peuvent aussi être ajoutées à une matrice plastique pour améliorer la conductivité électrique et thermique, diminuer le phénomène de dilatation thermique et augmenter la résistance à l'usure des composites.

Les particules organiques sont également utilisées comme renfort au sein des composites. L'introduction de microsphères de polymères, comme les particules sphériques d'époxydes¹¹ ou phénoliques¹², est une technique pour renforcer la matrice. Les particules de carbone et notamment de graphène sont quant à elles les plus utilisées dans cette catégorie.¹³⁻¹⁶

3) Les composites structuraux

Les matériaux composites structuraux stratifiés sont constitués d'au moins deux couches de matériaux différents superposées et liées entre elles par collage.¹ Chaque couche est composée de fibres imprégnées de résine polymérisée, les fibres étant alignées, soit de manière unidirectionnelle, soit de manière bidirectionnelle avec une orientation variable (0° , $\pm 45^\circ$, $\pm 90^\circ$) comme représenté Figure 2.⁴ Le but est, encore une fois, de combiner les propriétés des différents composants afin d'obtenir un matériau plus performant. Ces matériaux de haute performance sont très prisés dans les domaines de l'aéronautique, de l'automobile, de l'aérospatial et les sports de haut niveau.⁴

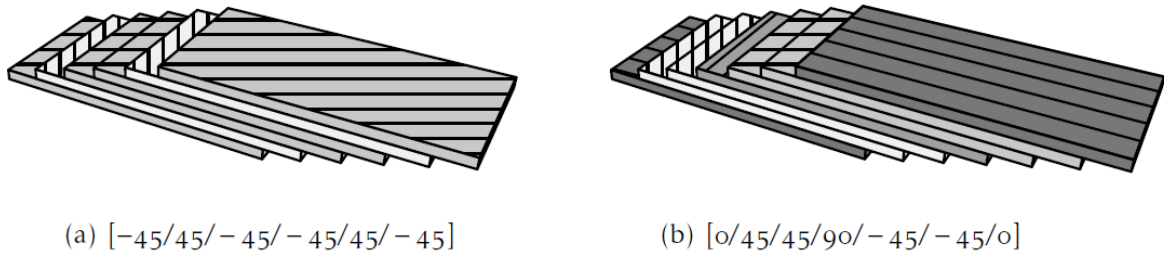


Figure 2 : Représentation de différentes structures composites stratifiées⁴

Selon le besoin ou les contraintes inhérentes à l'application, les composites structuraux peuvent être agencés en sandwich. Ils sont alors composés d'une âme et de deux peaux collées par une résine compatible avec le système choisi. Les âmes utilisées se présentent sous différentes formes : en nid d'abeille, ondulée ou encore sous forme de mousse (Figure 3). Cette partie du composite, du fait de sa structure, est très résistante aux contraintes de compression et de cisaillement hors plan. Les peaux sont, la plupart du temps, des stratifiés de natures diverses et assurent la résistance aux contraintes dans le plan. Ce sont également des matériaux très utilisés dans les domaines automobile, aéronautique, aérospatial... où ils sont soumis à des contraintes de flexion et/ou de torsion importantes.

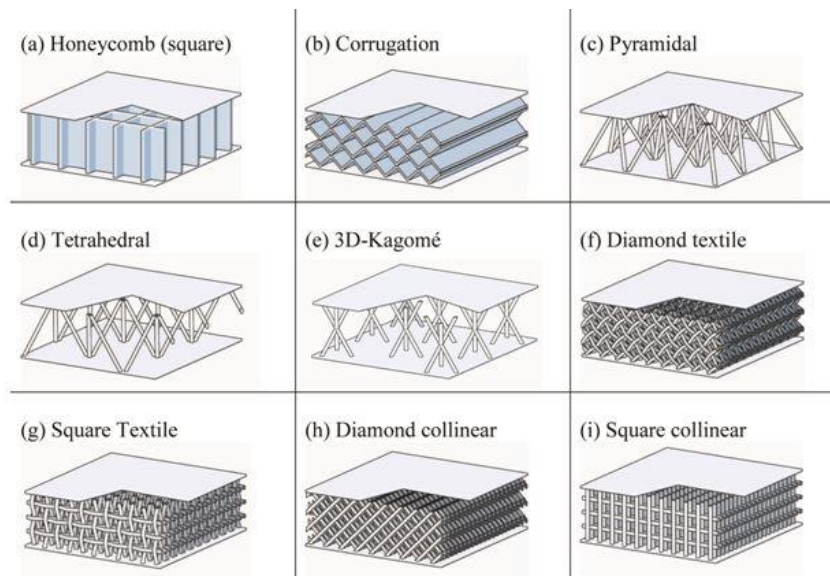


Figure 3 : Exemples de topologies de composites sandwich¹⁷

2. Classification selon la matrice

La matrice est la partie du composite responsable de la cohésion et de la forme du matériau. Généralement, face au renfort, ses propriétés sont faibles. Cependant, une combinaison judicieuse d'un renfort et d'une matrice peut mener à des matériaux présentant d'excellentes propriétés (mécaniques, thermiques...) par rapport aux composants séparés.

Comme l'évoque le schéma de classification des matériaux composites (Figure 1), il existe trois grandes familles de composites (selon la nature de la matrice) :

- Les composites à matrice céramique (CMC)
- Les composites à matrice métallique (CMM)
- Les composites à matrice organique ou polymère (CMO / CMP)

La suite de cette partie sera exclusivement consacrée à la dernière catégorie de composites.

Les CMO sont composés d'un renfort et d'une matrice polymère. Parmi les polymères, deux grandes familles sont à distinguer : les thermodurcissables (TD) et les thermoplastiques (TP). Chaque catégorie a des propriétés spécifiques et conduit à des matériaux aux possibilités d'applications industrielles diverses.

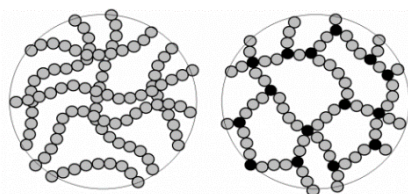


Figure 4 : Schéma représentant l'agencement des chaînes de polymère dans un réseau thermoplastique (à gauche) et dans un réseau thermodurcissable (à droite)

1) Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont constitués de macromolécules à chaînes linéaires ou ramifiées (liaisons covalentes fortes) liées entre elles par des liaisons physiques intermoléculaires faibles, de type hydrogène ou Van der Waals (Figure 4). Cette spécificité leur confère un caractère remodelable : sous l'effet de la chaleur, il est possible de rompre les liaisons de faible énergie, puis, après refroidissement, de les former à nouveau.¹⁸ Cette propriété est extrêmement

intéressante puisqu'elle rend le recyclage de ces polymères possible. En contrepartie, les propriétés thermiques et mécaniques des TP sont relativement faibles et intrinsèquement liées à la structure du polymère (cristalline, semi-cristalline ou amorphe). Les TP les plus utilisés dans les composites ainsi que certaines de leurs propriétés thermiques et mécaniques sont exposées dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Propriétés thermiques et mécaniques de thermoplastiques¹⁹

Polymères	T _g (°C)		T _f (°C)		Ténacité (MPa)		Module d'Young (GPa)		Élongation à la rupture (%)	
	Haute	Basse	Haute	Basse	Haute	Basse	Haute	Basse	Haute	Basse
PP	-10	-23	176	160	41,4	26	1,776	0,95	700	15
LD-PE	-125		116	105	78,6	4	0,38	0,055	800	90
HD-PE	-100	-133	140	120	38	14,5	1,49	0,413	1000	12
PA-6	48	40	216	215	79	43	2,9		150	20
PA-66	80	50	269	250	94	12,4	3,9	2,5	>300	35
PC	150	140,5	aucune		72	53	3	2,3	125	90
PBT	45	20	240	224	55,9	51,8	2,37		300	100
PET	110	69	265	246	70	50	4	2,7	100	
PEEK	153	139	343	334	103,5	70	3,8	3,1	50	
PPS	95	85	290	275	90	65,6	3,9	2,6	6	1,1
PEI	225	215	aucune		104,9	103,5	3		60	6
PAI	290	244	aucune		192	90	4,4	2,8	12	

2) Les thermodurcissables

Contrairement aux TP, la mise en forme des TD est irréversible du fait de la formation de liaisons covalentes de réticulation entre les chaînes de polymères. Ils sont reconnus pour leur grande résistance mécanique, chimique, thermique et électrique. C'est pourquoi les composites à matrice TD sont les plus utilisés : ils représentent 83,3% de la production mondiale.²⁰

Il existe principalement deux grandes familles de résines TD conduisant à des matériaux à haute densité de réticulation : les acrylates et les époxydes. Les polyesters insaturés, les résines vinyléther, les polyuréthanes, les résines formophénoliques, les silicones ou encore les poly(bismaléimides) sont également utilisés en tant que matrice thermodurcissable dans les composites.

Les acrylates subissent une polymérisation radicalaire en chaîne, ce qui conduit à une réticulation difficilement contrôlable et à des réseaux hétérogènes. *A contrario*, les époxydes

peuvent polymériser par étapes en présence, entre autres, d'amines ou d'anhydrides, permettant de contrôler la polymérisation et d'obtenir des réseaux réguliers et homogènes.²¹ Ces derniers sont utilisés comme matrice dans un grand nombre de matériaux composites. En effet, les résines époxydes sont reconnues pour leur excellente résistance thermique et électrique, leurs bonnes propriétés mécaniques ainsi que leur pouvoir d'adhésion avec le renfort et toute sorte de support.²² Nous allons nous intéresser plus particulièrement à ce type de résine dans la suite de ce chapitre.

II. La matrice époxyde

Comme mentionné précédemment, la matrice époxyde est très utilisée dans la composition des composites. Pour atteindre les performances souhaitées, la formulation de la résine ainsi que le mode de polymérisation sont des paramètres clés à prendre en compte.

1. Structure et propriétés des résines époxydes

Aussi bien dans le milieu industriel qu'académique, les formulations de résines sont la plupart du temps des mélanges de plusieurs molécules comportant des fonctions époxydes. Il existe deux grandes familles de résines époxydes qui sont présentées ci-après.

1) Les résines époxydes glycidyl éther

Parmi ces résines, la plus utilisée est le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) (Figure 5). La densité de réticulation et les propriétés finales des matériaux issus de ce produit sont intrinsèquement liées à la valeur de n . Les composés de faibles masses molaires sont très réactifs et conduisent à de hautes densités de réticulation, décalant ainsi la T_g du polymère vers les plus hautes températures. Les composés de hautes masses molaires conduisent à des matériaux aux propriétés plus adhésives. Ceci est dû à un plus grand nombre de groupements hydroxyle au sein de la structure moléculaire.²³

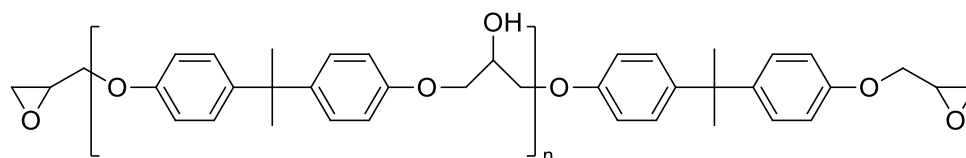


Figure 5 : Structure chimique du DGEBA

D'autres types de résines époxydes glycidyl éther sont présents dans les formulations en tant que diluants réactifs du fait de leur faible viscosité. C'est le cas du triméthylolpropane triglycidyléther (TMPGE), mais aussi du néopentandiol diglycidyléther (NPDGE), de l'hexanediol diglycidyléther (HDDGE) et du cyclohexanediol diglycidyléther (CHDGE) représentés Figure 6.

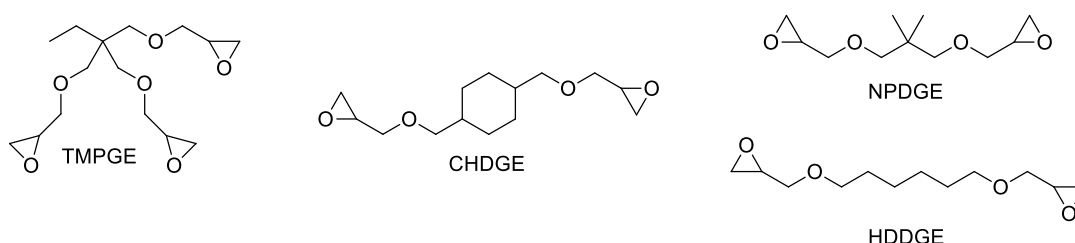


Figure 6 : Structures chimiques de divers diluants réactifs de type époxyde glycidyl éther

Des résines époxydes tétrafonctionnelles comme le 4,4-tétradiglycidyl diaminophényle (TGDP) et le 4,4-tétradiglycidyl diaminodiphényl méthane (TGDDM) peuvent aussi être présents dans les formulations. Du fait de leur fonctionnalité élevée, ce type de résine conduit à des matériaux aux propriétés thermiques, mécaniques, de résistance chimique et aux UV très élevées. Ces matériaux sont utilisés pour des applications de haute performance.^{24,25}

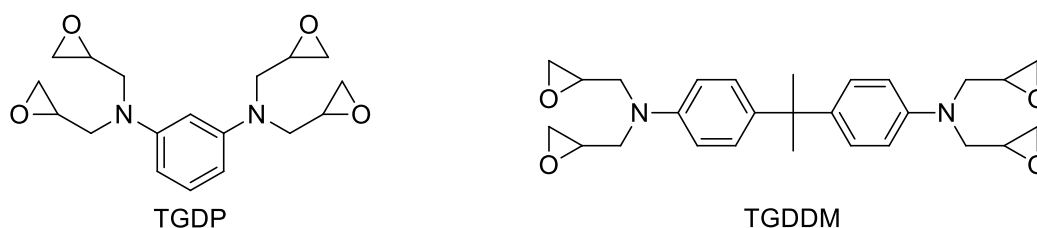


Figure 7 : Structures chimiques de résines époxydes glycidyl éther tétrafonctionnelles

2) Les résines époxydes cycloaliphatiques

Les deux résines époxydes cycloaliphatiques les plus étudiées sont l'UVR6110® et l'UVR6128® (Figure 8). Ces résines possèdent une structure moléculaire aliphatique conférant au polymère une grande stabilité aux UV et aux intempéries, d'excellentes propriétés électriques et une grande résistance thermique (nécessaire pour une utilisation à haute température, par exemple).²² En revanche, la réactivité de ce type de monomère peut s'avérer faible étant donné que les groupements époxydes sont portés par des cycles, rigides par définition. Par ailleurs, dans le cas de l'UVR6128®, la chaîne carbonée plus longue apporte plus de flexibilité au milieu ; il en résulte une plus grande réactivité.²⁶

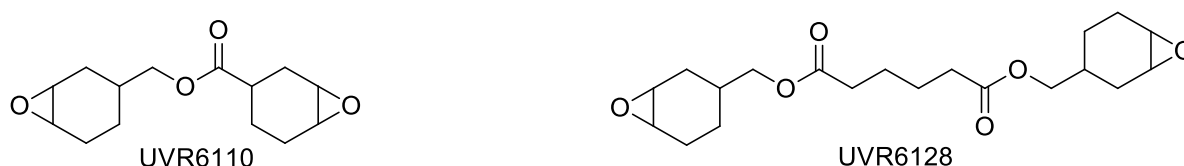


Figure 8 : Structures chimiques de deux résines époxydes cycloaliphatiques

De façon générale, la polymérisation des monomères époxydes génère moins de retrait que la polymérisation des résines (méth)acrylates.²⁷ Au sein des résines époxydes, les monomères cycloaliphatiques présentent un retrait plus faible que leurs homologues glycidyl éther.

2. Polymérisation des résines époxydes

La polymérisation des résines époxydes se fait via deux mécanismes différents : la polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne par ouverture de cycle (ROP ring opening polymerization). La polymérisation est conditionnée par le type de réactif ou d'amorceur choisi. Il est proposé ci-après une liste non exhaustive des réactifs et amorceurs les plus utilisés pour chaque type de polymérisation.

1) Polymérisation par étapes

La polymérisation selon un mécanisme par étapes peut s'effectuer à température ambiante ou à plus haute température.

Dans le procédé à température ambiante, les réactifs utilisés sont par exemple : les polyamines aliphatiques, les polyamines alicycliques, les polyamides à extrémités amine de faible masse molaire et les amines aromatiques modifiées comme le 4,4-diaminodiphényl méthane (DDM) et la 4,4-diaminodiphényl sulfone (DDS) représentées Figure 9. La réaction époxy-amine mise en jeu dans ce cas est illustrée par la Figure 10.

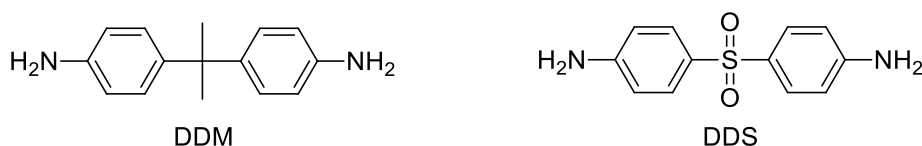


Figure 9 : Structures chimiques du DDM et du DDS

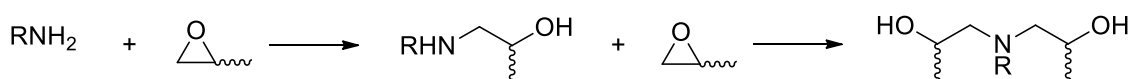


Figure 10 : Schéma réactionnel de la réaction époxy-amine

La polymérisation à température ambiante permet d'obtenir des matériaux de faible Tg, donc souples. Les propriétés de résistance électrique, au choc et à l'impact²² de ces matériaux sont très intéressantes. Le fait de ne pas avoir à chauffer est avantageux mais se traduit par des procédés extrêmement longs. En effet, pour que la résine soit polymérisée, il faut compter plusieurs jours, parfois jusqu'à dix jours.^{28,29}

Le procédé thermique est donc privilégié. Il requiert alors des réactifs tels que les amines (mentionnées précédemment) ou les anhydrides d'acides comme l'anhydride hexahydrophthalique (HHPA), l'anhydride méthyl hexahydrophthalique (HMPA) ou l'anhydride phthalique (PA), illustrés Figure 11. La réaction époxy-anhydride réalisée en présence d'amine tertiaire est illustrée par la Figure 10. Les polyamines aromatiques sont également employées ainsi que, entre autres, les dicyanodiamines et les hydrazines. La polymérisation se déroule, la

plupart du temps, en deux étapes : une prépolymérisation à « basse » température ($\approx 80^{\circ}\text{C}$), puis une post-polymérisation à « haute » température ($\approx 120 - 150^{\circ}\text{C}$).

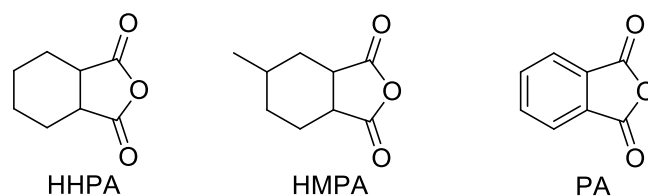


Figure 11 : Structures chimiques du HHPA, HMPA et du PA

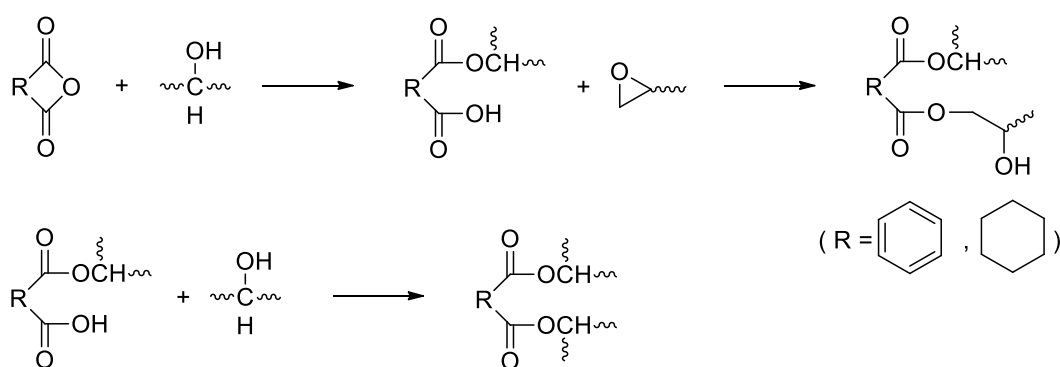


Figure 12 : Schéma réactionnel de la réaction époxyde-anhydride en présence d'amine tertiaire

Ce procédé de polymérisation conduit à des matériaux ayant une T_g plus haute (que ceux obtenus à température ambiante), une meilleure résistance thermique, chimique et mécanique. Cependant, il est énergivore puisqu'il requiert un chauffage à très hautes températures et ce pendant plusieurs dizaines d'heures, voire plusieurs jours.³⁰

Enfin, des imidazoles ou des amines tertiaires sont souvent ajoutées aux formulations pour amorcer l'homopolymérisation des fonctions époxydes, servir de co-réactif dans la réaction époxy-amine ou encore de catalyseur pour la réaction avec les anhydrides.^{21,31,32}

2) Polymérisation en chaîne par ouverture de cycle (ROP)

Il est également possible de procéder à l'ouverture des cycles époxydes par voie cationique (CROP cationic ring opening polymerization) ou anionique (AROP anionic ring opening polymerization). Ces réactions nécessitent l'emploi d'amorceurs, inertes à température ambiante et à la lumière du jour. En revanche, sous *stimulus* thermique ou lumineux (rayonnement UV), ils libèrent dans le milieu des cations ou des anions capables d'amorcer, respectivement, la CROP ou l'AROP.

Dans le cas de la CROP, les amorceurs thermiques classiquement utilisés sont de type sels de phosphonium^{33,34}, acides de Lewis³⁵, imidazoles^{36,37}, sels de pyridinium³⁸ (Figure 13). Ils nécessitent de travailler à des températures élevées (80-160°C).

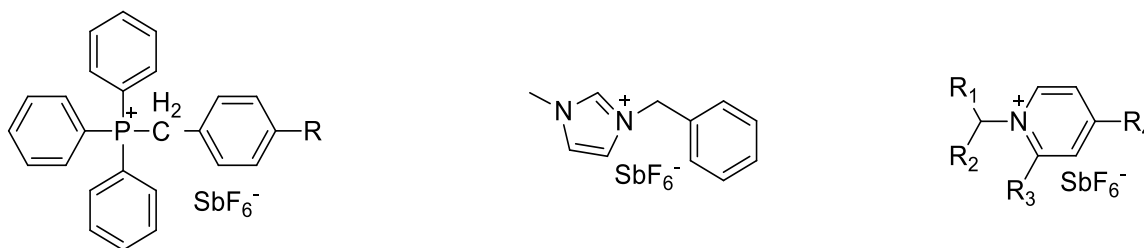
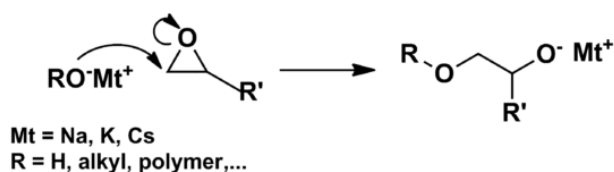


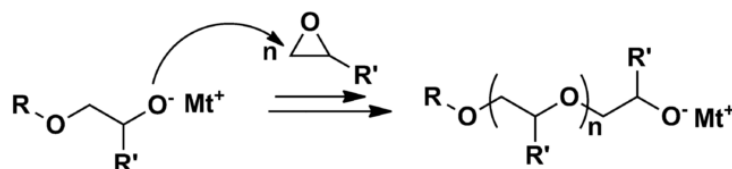
Figure 13 : Structures chimiques d'amorceurs thermiques classiquement utilisés pour la CROP

Dans le cas de l'AROP (Figure 14), les amorceurs thermiques utilisés sont généralement des dérivés de métaux alcalins comme les alkyles ou alkoxydes de sodium, de potassium ou de césium. L'AROP est effectuée à faible température (20-40°C) et nécessite souvent l'utilisation de solvants (aprotiques et apolaires).³⁹ L'étape d'amorçage est une substitution nucléophile (SN2) conduisant à la formation d'un ion alkoxyde capable d'attaquer d'autres fonctions époxydes (propagation). La plupart du temps, les agents de terminaison utilisés sont des composés acides.

Initiation Step



Propagation Step



Termination Step

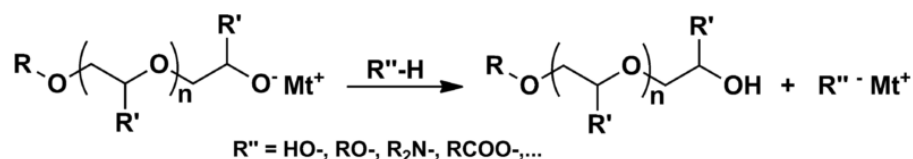


Figure 14 : Schéma réactionnel de l'AROP des époxydes³⁹

Les amorceurs sensibles à la lumière, ou photoamorceurs (PI), vont faire plus spécifiquement l'objet de la partie suivante.

III. La photopolymérisation des époxydes

Si la littérature fait état d'un très grand nombre d'études concernant les résines acrylates / méthacrylates photopolymérisées par voie radicalaire,⁴⁰ les études sur la photopolymérisation des résines époxydes par ouverture de cycle sont moins nombreuses. Celle-ci peut se faire via deux mécanismes : cationique (photo CROP ou PCROP) et anionique (photo AROP ou PAROP). Ces deux différentes voies de photopolymérisation sont présentées dans les parties suivantes.

1. PCROP des époxydes

1) Mécanisme et photoamorceurs

La photopolymérisation cationique est étudiée depuis maintenant plus de 40 ans et se distingue par sa rapidité et son efficacité par rapport au procédé thermique. La PCROP présente un avantage majeur : elle est insensible à l'inhibition par l'oxygène (contrairement à la photopolymérisation radicalaire). Cependant, elle est sensible aux composés donneurs de protons, comme l'eau, donc sensible au taux d'humidité de l'air ambiant.

La PCROP nécessite l'utilisation de photogénérateurs d'acides (PGA) dont la plupart présentent l'inconvénient majeur de n'être activés que par les UV-C (les plus nocifs).⁴¹

Dans les années 70, Crivello a mis en évidence la capacité des sels d'onium à générer des acides en solution lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement UV.⁴² Parmi eux, on distingue deux grands types de PGA : les sels d'iodonium⁴³ et les sels de sulfonium.⁴⁴ Sous UV, ces espèces génèrent des acides de Brönsted ou de Lewis qui sont en mesure d'amorcer la réaction de polymérisation cationique (Figure 15).

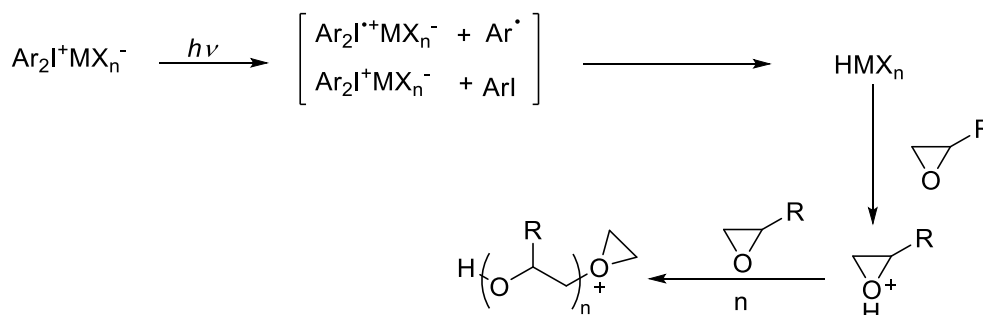


Figure 15 : Schéma réactionnel de la PCROP des époxydes²¹

Dans les années 1980, la capacité des sels de ferrocène à amorcer une CROP par voie photochimique a été démontrée.⁴⁵ Le photamorceur le plus connu des sels de ferrocène est l'Irgacure 261 dont le mécanisme de photodécomposition est illustré Figure 16. Sous UV, le ligand arène du complexe est relargué puis remplacé par trois ligands époxydés stabilisant ainsi la structure du complexe. Par la suite, le cation formé est capable d'amorcer la CROP des monomères époxydes présents dans le milieu.

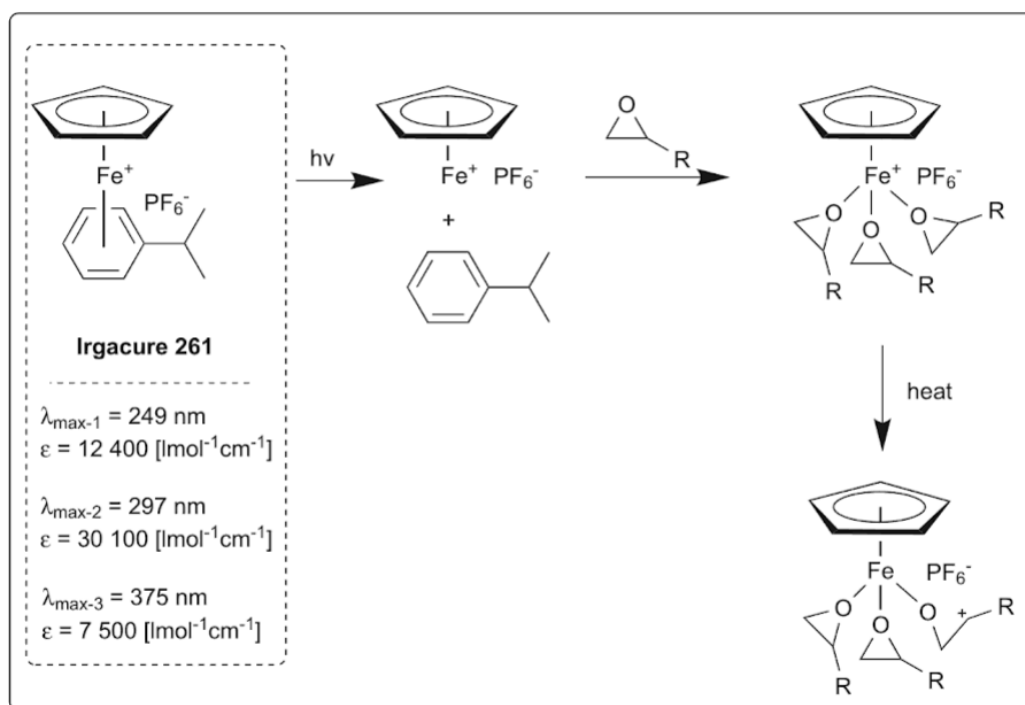


Figure 16 : Mécanisme de photodécomposition de l'Irgacure 261⁴⁵

Très récemment, une revue de Sangermano *et al*⁴⁶ a recensé les dernières avancées en matière de système de photoamorçage de la CROP. Ainsi, on peut relever les travaux de Zhang *et al* qui ont utilisé des sels de ferrocène⁴⁷ associés à un sel d'iodonium et du N-vinylcarbazole (NVK) en tant que système capable d'amorcer la photopolymérisation cationique de monomères époxydés par catalyse oxydoréductrice. Ces auteurs montrent en effet que l'association de ces trois composés permet la génération sous UV de cations en passant par des intermédiaires réactionnels de type radicaux et radicaux-cations selon un mécanisme dit de FRCP (free radical induced polymerization cationic polymerization).

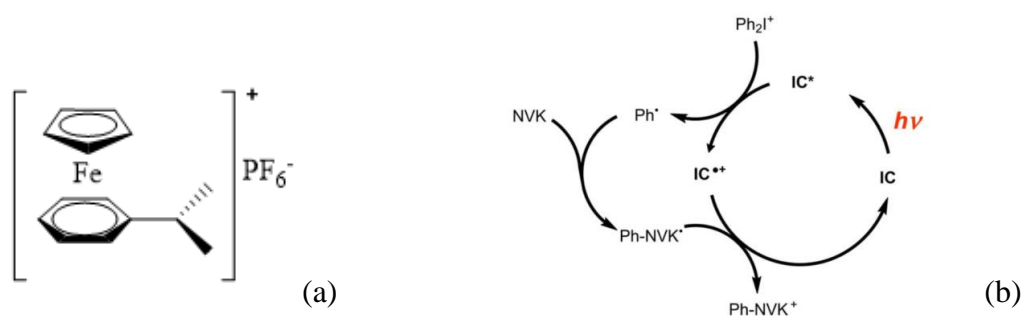


Figure 17 : (a) Structure chimique d'un sel de ferrocène et (b) cycle de formation sous UV de centres actifs cationiques catalysée par les complexes de fer (IC)⁴⁷

L'avantage majeur de ce système d'amorçage est que la formation des centres actifs est possible à des longueurs d'onde proches du domaine de l'UV-visible (385 – 405 nm), donc beaucoup moins nocives que les UV-C.

Zhang *et al* ont également proposé une alternative aux sels de ferrocène. Il s'agit des MOFs (metal-organic framework) de fer III, capables, encore une fois en combinaison avec un sel d'iodonium et de NVK, d'amorcer une réaction de FRCP de monomères époxydés.⁴⁷

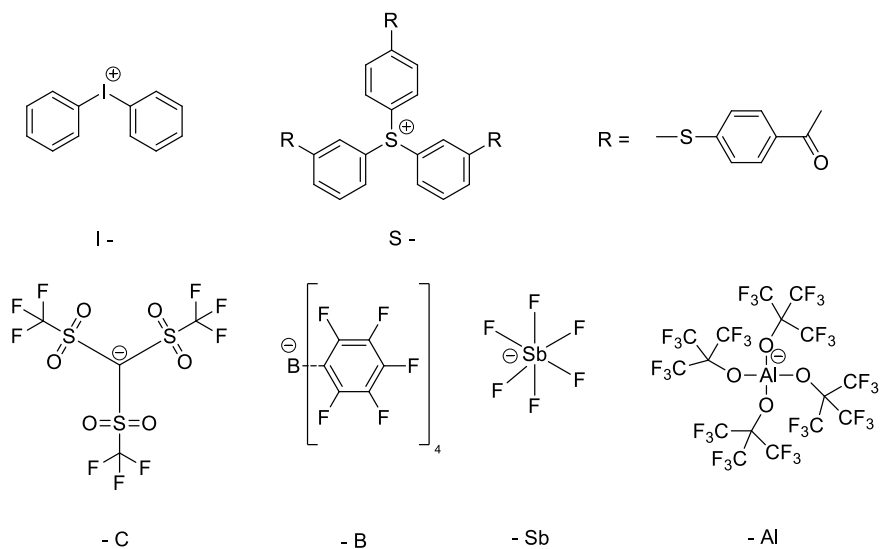


Figure 18 : Structures chimiques des cations diphenyliodonium (I-), triarylsulfonium (S-) et anions aluminate de tétrakis (perfluoro-t-butyloxy) (-Al), hexafluoroantimonate (-Sb), tétrakis(pentafluoro)borate (-B), tris((trifluorométhyl)sulfonyl)méthanide (-C) constituant les systèmes photoamorçeurs étudiés par Klikovits et al⁴⁸

En 2017, Klikovits *et al*⁴⁸ ont synthétisé de nouveaux photoamorçeurs cationiques basés sur l'anion aluminate de tétrakis (perfluoro-t-butyloxy) (Figure 18). Associé aux cations classiquement utilisés, un diphenyliodonium ou un triarylsulfonium, les sels produits se sont montrés aussi performants, voire plus, que les PGA disponibles commercialement.

Ainsi, les résultats concernant la photopolymérisation du DGEBA (Tableau 3) sont particulièrement positifs pour le système d'amorçage alliant cation iodonium (I-) et anion alkoxyaluminate (-Al). Avec ce système, la vitesse initiale de la réaction (R_p) est beaucoup plus élevée et le temps (t_{95}) pour atteindre 95% de conversion en fonctions époxydés est beaucoup plus faible, comparés aux résultats obtenus avec les autres PGA étudiés et disponibles commercialement. Par ailleurs, en présence de 2-isopropylthioxanthone (ITX), le sel I-Al s'est avéré légèrement plus efficace que le système I-Sb. L'ITX joue ici le rôle de

photosensibilisateur en élargissant la plage d'absorption du rayonnement UV du système amorceur (de 200 à 400 nm), ouvrant ainsi la voie à une photopolymérisation cationique à de plus hautes longueurs d'onde.

Tableau 3 : Comparaison des résultats de photopolymérisation de DGEBA en présence de différents photoamorceurs⁴⁸

	Iodonium			Sulfonium		
	I-A1	I-B	I-Sb	S-A1	S-B	S-C
R_p [mmol L ⁻¹ s ⁻¹]	108	73	76	49	46	42
t_{95} [s]	56	134	98	240	243	237
Conversion des fonctions époxydes [%]	70	72	69	64	62	54

2) Réactivité des monomères époxydes

Il est reconnu que les époxydes cycloaliphatiques sont beaucoup plus réactifs, par voie cationique, que les époxydes de type glycidyl éther.^{49,50} Cependant, il est à noter que pour les monomères dont les fonctions époxycyclohexane sont liées à des groupements ester (type UVR6110® et UVR6128®, Figure 8), une réaction intramoléculaire conduisant à la formation d'ions dialkoxycarbenium cycliques (Figure 19) peu réactifs par CROP se produit.⁵⁰

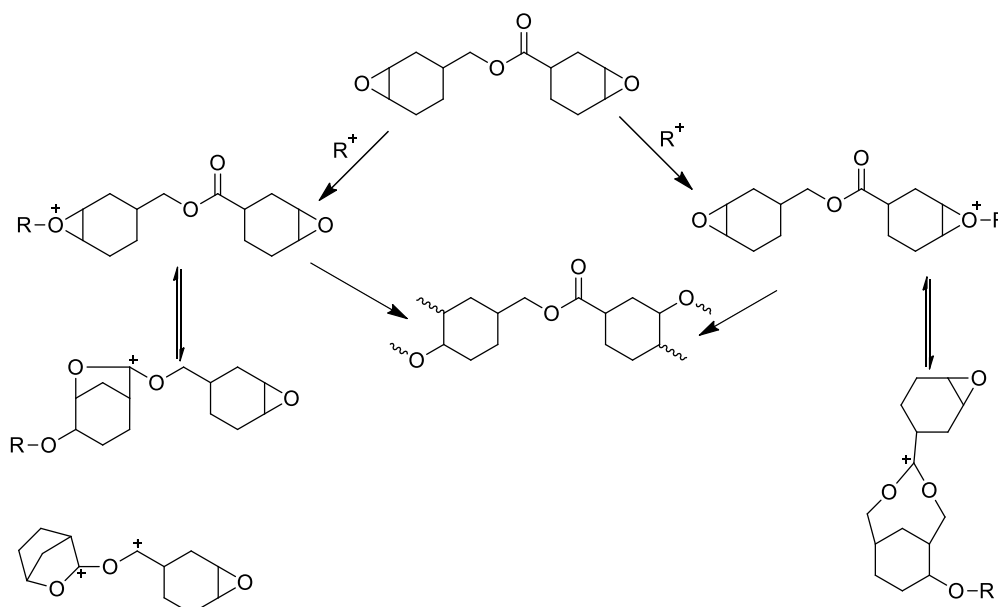


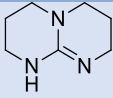
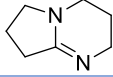
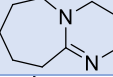
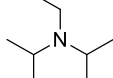
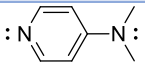

Figure 19 : Schéma réactionnel de la formation d'ions dialkoxycarbenium cycliques lors de la CROP de l'UVR6110®⁵⁰

2. PAROP des époxydes

La photopolymérisation anionique des époxydes s'est développée depuis une dizaine d'années avec l'apparition d'un nouveau type de photoamorceur : les photogénérateurs de base (PGB).⁵¹ Le principe de cette réaction repose sur la capacité des PGB à libérer, dans le milieu, sous UV, une espèce basique capable d'amorcer la polymérisation des époxydes. Il existe différentes sortes de PGB à base de carbamates, O-acyloximes, sulfonamides, formamides, nifédipines, complexes de métaux de transition, métallocènes, amine imides, α -aminocétone, de formes réduites d'amidines ou encore de sels d'ammonium. Dans la majorité des cas, les bases relarguées sont des amines⁵² dont quelques exemples sont présentés dans le Tableau 4.

Ces PGB absorbent dans le domaine des UV-C (200-250 nm) et sont utilisés en combinaison avec un photosensibilisateur (dérivés de benzophénone, anthracène ou thioxanthone).⁵³ Le processus de libération de la base forte est présenté Figure 20.⁵⁴ De plus, il a été montré que l'oxygène de l'air est favorable à la régénération de la base dans le milieu grâce à la formation d'espèces radicalaires oxygénées capables d'arracher un proton.⁵⁵

Tableau 4 : Structures chimiques et pKa des bases relarguées dans le milieu sous UV⁵⁶

Nature de la base	Base relarguée	Structure chimique	pKa
Non nucléophile	TBD (triazabicyclodécène)		15,2
	DBN (1,5-diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-ène)		13,5
	DBU (1,8-diazabicycloundéc-7-ène)		11,6
	DIPEA (N,N-diisopropyléthylamine)		11,4
	TEA (triéthylamine)	Et ₃ NH	10,8
Nucléophile	DMAP (diméthylamino-pyridine)		-
	Imidazole		-

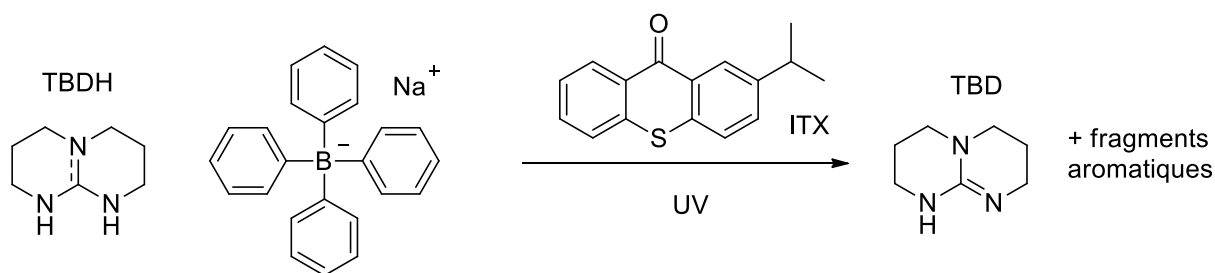


Figure 20 : Procédé de libération de base sous UV⁵⁴

Plus récemment, des études ⁵⁷⁻⁶¹ ont également montré que des dérivés de kétoprofène et de thioxanthone subissent sous UV une décarboxylation qui conduit à la formation d'un carbanion. Celui-ci peut, par la suite, être engagé dans une réaction de photopolymérisation. La combinaison de ce carbanion avec une base forte (TBD, DBU...) s'avère plus efficace en termes de cinétique de réaction que les PGB classiquement utilisés.

Cependant, il est nécessaire de mentionner que la PAROP présente un inconvénient majeur : la mauvaise solubilité des PGB dans les résines.⁵²

La photopolymérisation anionique est principalement utilisée dans l'élaboration d'IPNs combinant les propriétés mécaniques des différents réseaux : thiol-ène / thiol-époxy, thiol-yne / thiol-époxy, thiol-acrylate / thiol-époxy, thiol-isocyanate / thiol-époxy.^{54,62-69} Toutefois, ces 5 dernières années montrent un intérêt croissant pour la réaction thiol-époxy amorcée sous UV ou encore l'homopolymérisation des époxy sous UV avec une comparaison de l'efficacité de différents amorceurs et/ou des propriétés finales des matériaux.^{51,57,58,60,70,71}

3. Limites du procédé de photopolymérisation et stratégies de contournement

La limite principale de la photopolymérisation demeure l'épaisseur maximale photopolymérisable limitée à une centaine de micromètres.⁷² En effet, selon la loi de Beer-Lambert :

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l C}$$

pour un rayonnement incident d'intensité I_0 , l'intensité du rayonnement transmis (I_t) diminue au fur et à mesure dans l'épaisseur (l) du milieu photopolymérisable qui contient le système

photoamorceur. Cette intensité gouvernant la cinétique de formation des centres actifs capables d'amorcer la réaction de polymérisation, il en résulte que, plus l'absorbance du milieu est grande (coefficient d'extinction molaire ϵ et/ou concentration C en espèces absorbantes élevée(s)), plus la profondeur de pénétration du rayonnement diminue.⁷² Ces paramètres (ϵ et C) influent donc de façon primordiale sur l'épaisseur photopolymérisable. Il est à noter également que la photopolymérisation d'échantillons épais dépend non seulement de l'absorbance du milieu à photopolymériser, mais aussi du temps d'irradiation, du type et de la puissance de la source lumineuse employée.

Ces dernières années, la communauté scientifique s'est évertuée à trouver des solutions pour augmenter l'épaisseur des échantillons photopolymérisés. Les différentes stratégies relevées dans la littérature sont exposées dans les parties suivantes.

1) Diminution de l'absorbance du milieu

Pour que le rayonnement atteigne des zones plus profondes, plusieurs études^{73,74} proposent une diminution de la concentration en espèces absorbantes, typiquement en PI. Miller *et al*⁷³ ont ainsi montré par modélisation numérique qu'il existe une concentration optimum en photoamorceur pour une photopolymérisation d'échantillons épais (Figure 21). En effet, plus la concentration en photoamorceur est faible, plus l'intensité du rayonnement en profondeur est importante dans la solution ou l'échantillon. Cela sous-entend que le photoamorceur soit efficace à faible concentration.

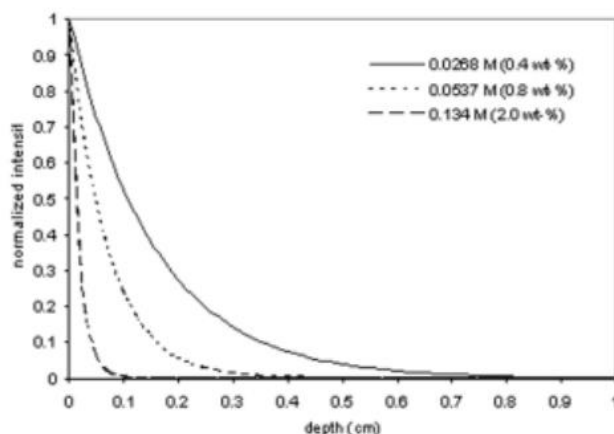


Figure 21 : Effet de la concentration en photoamorceur sur l'intensité du rayonnement en profondeur⁷³

Une alternative judicieuse à l'amélioration de la profondeur de photopolymérisation est l'utilisation de photoamorceurs photoéclaircissant. Cette stratégie a fait ses preuves concernant les systèmes acrylates⁷³⁻⁷⁵ qui présentent des résultats impressionnants, avec des systèmes capables de photopolymériser jusqu'à 31 cm.⁷⁶ Cependant, la limite principale de cette stratégie est le faible nombre de molécules capables de photoéclaircir. D'après Hoppe *et al.*,⁷⁷ il en existe un nombre encore plus réduit capable d'amorcer une photopolymérisation cationique et ils n'ont pas spécialement été recensés dans la littérature.

2) Post-polymérisation

Contrairement aux processus radicalaires, en photopolymérisation cationique, la réaction de polymérisation peut se poursuivre après arrêt de l'irradiation en raison de la longue durée de vie des centres actifs (cations) générés sous UV. De plus, la mobilité de ces espèces permet d'atteindre des zones inatteignables par le rayonnement et ainsi de polymériser des épaisseurs plus importantes bien que le processus de diffusion des espèces actives soit très lent au sein du réseau polymère.^{72,78-80}

Il est souvent souligné que ce phénomène est un inconvénient notamment parce qu'il peut être responsable d'une perte partielle du contrôle spatial de la réaction, particulièrement dommageable dans les applications d'impression 3D. En effet, une fois la forme de la pièce déterminée et fixée, une post-polymérisation n'est pas souhaitable. Cependant, Ficek *et al.*⁸¹ ont montré que grâce à la post-polymérisation, il est possible de multiplier par un facteur 10 l'épaisseur polymérisée. Le système étudié est une résine époxyde cycloaliphatique (UVR6110®) avec 0,5 mol% de l'amorceur IPB ((tolycumyl) iodonium tétrakis (pentafluorophényl) borate). Après 5 minutes d'irradiation à 25°C, une épaisseur de 0,7 mm a été polymérisée. Un suivi de la post-polymérisation à 50°C a montré que, 8 heures après l'arrêt de l'irradiation, l'épaisseur polymérisée est d'environ 7 mm (Figure 22).

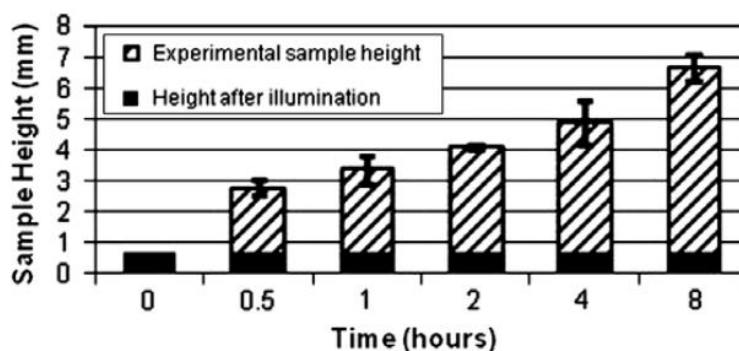


Figure 22 : Évolution de l'épaisseur photopolymérisée en fonction du temps de post-polymérisation⁸¹

Récemment, Yang *et al*⁸² ont décrit une approche originale de contrôle de la diffusion des centres actifs générés sous UV par un procédé de modulation thermique (Figure 23).

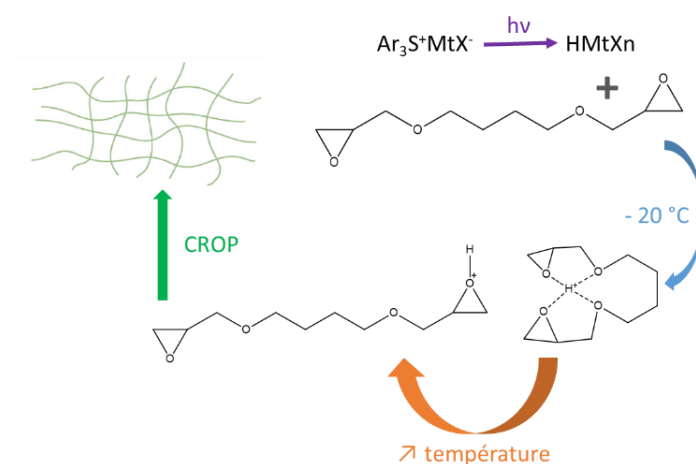


Figure 23 : Schéma récapitulatif de la photopolymérisation du BDE via une stratégie de modulation thermique⁸²

Le milieu réactionnel, composé du monomère époxyde 1,4-butanediol diglycidyl éther (BDE) et du photoamorceur cationique triphénylsulfonium hexafluoroantimonate, est tout d'abord maintenu à -20°C sous UV pendant 10 minutes, le temps de générer une quantité suffisante d'ions oxonium. Le milieu est ensuite agité pour répartir de façon homogène les cations formés dans la résine, puis porté à une température de 25°C . Les cations générés, restés dormants à basse température, sont alors capables d'amorcer la polymérisation par ouverture de cycle des monomères époxydés. À cette température de 25°C , pour polymériser complètement le milieu,

soit environ 4 cm d'épaisseur, le processus dure entre 10 et 20 minutes à faible intensité lumineuse (1 mW/cm² sous une lampe UV polychromatique).

3) Dual cure

Le dual cure est un procédé bien connu pour la polymérisation des époxydes. Il s'agit d'amorcer la réaction sous UV puis de tirer profit de la longue durée de vie des espèces actives pour terminer la réaction plus rapidement en chauffant les échantillons après irradiation.

D'autres procédés dual cure ont été développés. Par exemple, Crivello *et al*⁸³ ont polymérisé des monomères époxydes (mélange de plusieurs résines dont le DGEBA et l'UVR6110®) en amorçant la CROP sous UV en présence de sulfures dits « dormants » à température ambiante. Le principe est que les ions oxonium formés pendant la photopolymérisation (20 à 60 secondes) réagissent avec les sulfures, produisant alors des sels de sulfonium. Sous l'effet de la chaleur (30 minutes à 100°C), ces derniers sont en mesure de poursuivre la CROP (Figure 24). Cette étude a été réalisée sur des échantillons de faible épaisseur (12 μm) mais pourrait être transposée à des systèmes plus épais.

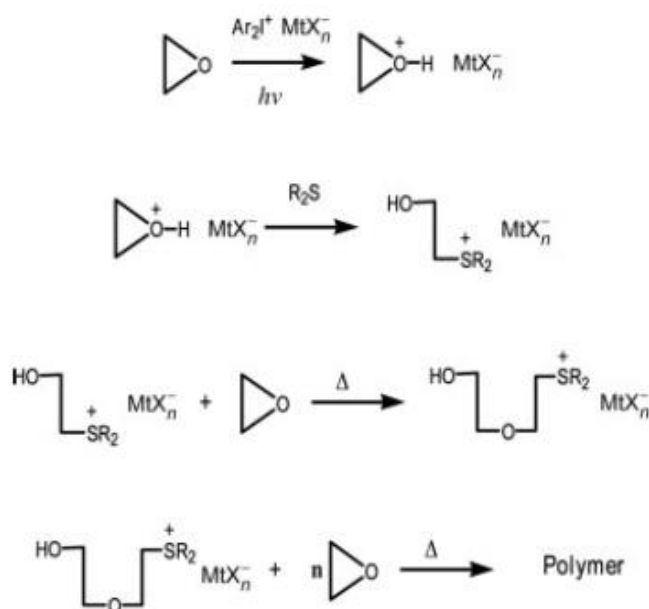


Figure 24 : Schéma réactionnel du procédé de dual cure proposé par Crivello⁸³

La polymérisation frontale est une technique intéressante pour l'obtention de matériaux épais. Elle tire avantage de la chaleur générée par la réaction durant le procédé de polymérisation et

nécessite l'ajout de coréactifs ou d'amorceurs thermiquement activables dans les formulations photopolymérisables.

En 2016, Maréchal *et al*⁸⁴ ont ainsi investigué l'efficacité d'un système s'appuyant sur la chaleur dégagée en surface par la photopolymérisation pour amorcer une polymérisation thermique en profondeur. Pour ce faire, plusieurs types de sels de pyrylium combinés à différents coréactifs thermiques (de type peroxyde, vinyl éther, amine et thiophénol) ont été étudiés. Il s'avère que le système le plus efficace est la combinaison du tétrafluoroborate de 2,4,6-tris-(4-chlorophényl)-pyrylium avec H₂O₂. Les auteurs ont montré qu'il est possible de polymériser en profondeur (2 cm) une formulation à base d'UVR6110® en irradiant seulement 1 min à 400 mW/cm², avec un temps de gel réduit de 3-4h à 15 min avec ce nouveau système de dual cure. Ici, il n'est nullement nécessaire d'apporter une source de chaleur externe, le procédé a lieu à température ambiante. Par la suite, les auteurs ont poursuivi leurs investigations sur une plus grande gamme de sels de pyrylium possédant une structure similaire au tétrafluoroborate de 2,4,6-tris-(4-chlorophényl)-pyrylium, en combinaison avec H₂O₂, et réussi à polymériser des monomères époxydes sur 3 cm d'épaisseur.⁸⁵

La RICFP (Radical Induced Cationic Frontal Polymerization) est une technique élégante développée récemment pour obtenir des matériaux polyépoxydes épais via un procédé photochimique. Il s'agit de combiner deux techniques : la photopolymérisation cationique induite par voie radicalaire (RICP) et la polymérisation frontale (FP). La réaction nécessite un photoamorceur cationique (PGA) et un amorceur thermique radicalaire (RTI). Sous UV, le photoamorceur cationique libère un acide dans le milieu qui permet l'ouverture des cycles époxydes, donc la polymérisation. La chaleur générée par la polymérisation entraîne le clivage thermique du RTI. Les radicaux produits peuvent alors réagir avec le photoamorceur non activé (car inatteignable par le rayonnement) et permettre à nouveau la formation de cations dans le milieu. Le processus global est schématisé Figure 25.

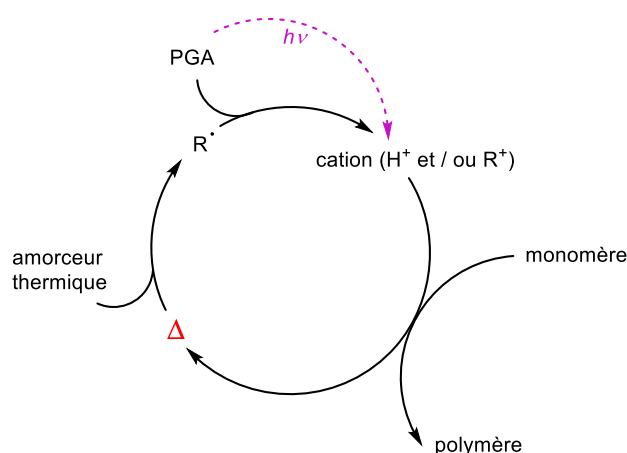


Figure 25 : Schéma du principe de la RICFP⁸⁶

En 2004, Mariani *et al* ont été les premiers à proposer de la RICFP amorcée sous UV pour obtenir des matériaux épais.⁸⁷ Pour ce faire, ils ont utilisé une résine époxyde (l'UVR6110®, appelée CE dans cette étude), un PI cationique, le 4-[(2-hydroxytétradécyl)oxy] phényl} phényliodonium hexafluoroantimonate (HOPH) ainsi qu'un amorçeur thermique radicalaire, le peroxyde de benzoyle (BPO), illustrés Figure 26.

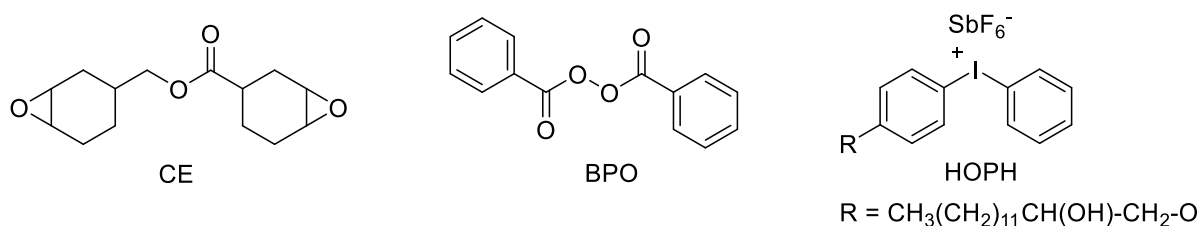


Figure 26 : Structure des composés utilisés par Mariani *et al* pour la polymérisation d'époxydes par RICFP⁸⁷

Les auteurs ont déterminé le ratio minimal [BPO]/[HOPH] pour que la RICFP se produise, soit 1:1 molaire. Pour cela, un suivi de la vitesse du front de réaction (V_f) et de la température maximale (T_{max}) associée a été effectué (Figure 27). Les auteurs ont par ailleurs étudié l'impact de la variation des proportions [HOPH]/[CE] et [BPO]/[CE] sur V_f et T_{max} . Il en résulte qu'en augmentant le ratio [HOPH]/[CE] de 1 à 3 mol%, T_{max} et V_f augmentent et atteignent une valeur maximale pour un ratio de 1,35 mol% et 2 mol%, respectivement. En revanche, en ce qui concerne l'étude de la variation du ratio [BPO]/[CE], les auteurs soulignent que V_f et T_{max} ne suivent pas la même tendance. V_f augmente fortement de 1 à 6 cm/min lorsque le rapport [BPO]/[CE] passe de 0,5 à 3,0 mol% alors que T_{max} diminue de 297 °C à une valeur plateau située à environ 250 °C. Enfin, les auteurs ont mis en évidence l'efficacité du BPO puisqu'ils

ont observé une propagation du front de polymérisation sur plusieurs centimètres, et ont montré que, sans ce dernier, une très faible conversion en fonctions époxydes est atteinte.

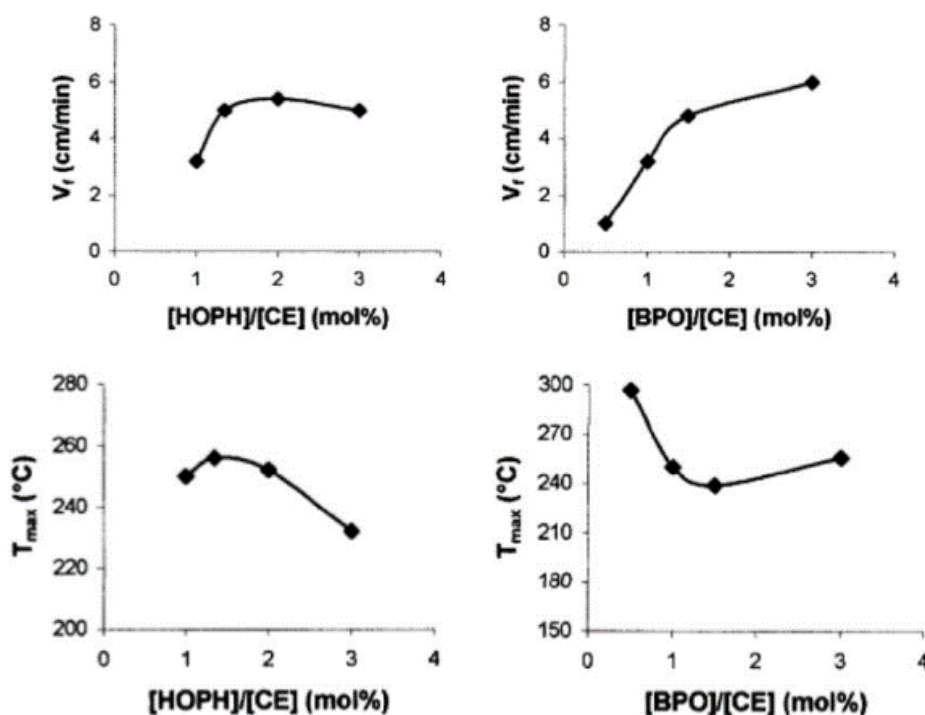


Figure 27 : Impact des ratios [HOPH]/[CE] et [BPO]/[CE] sur la vitesse (V_f) et la température maximale (T_{max}) du front de polymérisation lors de la RICFP⁸⁷

Plus de dix ans plus tard, Bomze *et al*⁸⁸ ont étudié une toute autre famille de RTI. Il s'agit de composés présentant une liaison C-C labile (Figure 28) pouvant être clivée, sous l'effet de la chaleur, en radicaux C•. Ces radicaux peuvent se recombinaient s'ils ne sont pas engagés directement dans une réaction.

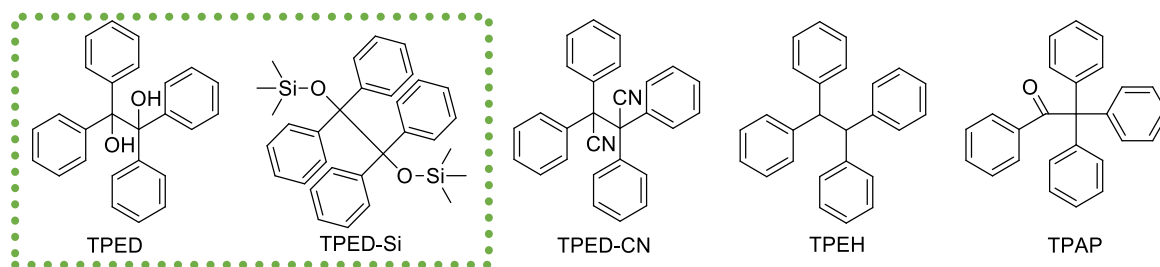


Figure 28 : Structures chimiques des composés possédant une liaison C-C labile testés pour la RICFP⁸⁸

Seuls le TPED et le TPED-Si se sont révélés en mesure d'amorcer un front thermique de polymérisation. Les auteurs en concluent qu'il est nécessaire d'avoir des groupements alcool sur la liaison C-C labile. Ils précisent toutefois qu'il serait possible que le TPED-Si soit hydrolysé par l'acide généré sous UV, conduisant alors à la formation de TPED dans le milieu.

Bomze *et al*⁸⁸ ont, par la suite, étudié la RICFP du DGEBA avec différents photoamorceurs présentés Figure 29.

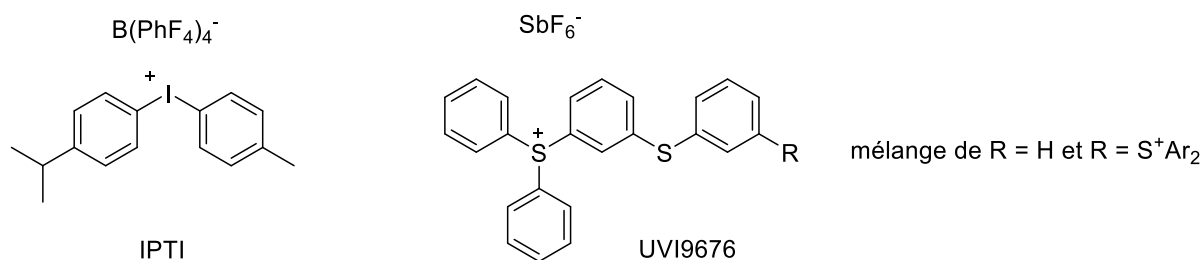


Figure 29 : Structures chimiques des amorceurs testés par Bomze *et al*⁸⁸

La RICFP du DGEBA n'a pas pu être observée en présence de TPED et d'UVI6976®. Les auteurs attribuent cet échec au potentiel rédox plus faible des sels de sulfonium (par rapport aux sels d'iodonium). En effet, selon Yagci,⁸⁹ les sels d'iodonium présentent un potentiel rédox plus élevé que les sels de sulfonium et sont donc plus enclins à oxyder les radicaux.

Ces travaux ont permis d'étendre les possibilités d'application de la RICFP à plus de systèmes à base d'époxydes. Ainsi, d'autres monomères tels que le NPDGE, le HDDGE, le CHDGE (Figure 6) et l'UVR6110® (Figure 8) ont été polymérisés avec succès via cette technique.

La performance de ce système est remarquable étant donné qu'il est possible de polymériser des échantillons de grandes dimensions (70 mm x 10 mm x 5 mm) en seulement quelques minutes ($3 < V_f < 38$ cm/min).

Enfin, Bomze *et al*⁹⁰ ont étudié et comparé les propriétés mécaniques et électriques de polymères obtenus par RICFP avec un système commercial à base de DGEBA polymérisé thermiquement avec le HMPA (Figure 11) pendant 24 heures à 160°C. Il s'avère que les propriétés mesurées (température de transition vitreuse, résistance à la traction, résistance à l'impact et conductivité électrique) des polymères obtenus par RICFP sont aussi satisfaisantes, voire meilleures, que celles du matériau polymérisé par voie thermique.

IV. Photocomposites époxydes

Bien que les polymères issus d'époxydes présentent une résistance thermique et chimique remarquable, la haute densité de réticulation de ces matériaux induit une faible résistance aux chocs et à l'impact, caractéristique propice à la propagation de fissures. C'est pourquoi, malgré une forte dureté, ces matériaux restent cassants et relativement fragiles. Il peut donc s'avérer nécessaire de les renforcer via l'ajout de charges, fibres et particules afin d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau final.^{31,91-93}

L'ajout de charges à la résine photopolymérisable complexifie grandement le problème. En effet, à l'absorption du rayonnement par la matrice, s'ajoutent les phénomènes d'absorption et de diffusion de la lumière par les charges, diminuant encore l'intensité nécessaire à l'amorçage photochimique de la réaction. Il est alors d'autant plus compliqué de produire des matériaux épais. Dans cette partie, les causes de la diffusion de la lumière, ainsi que l'impact de l'ajout de charges dans le milieu sur la photopolymérisation vont, dans un premier temps, être exposés. Dans un deuxième temps, nous dresserons un état de l'art des différents types de photocomposites existants à ce jour. Enfin, nous nous intéresserons aux stratégies employées pour essayer de passer outre les limites liées à la photopolymérisation de formulations chargées.

1. La diffusion de la lumière dans les formulations chargées

La diffusion de la lumière est un phénomène qui se produit lorsque le rayonnement est confronté à un changement d'indice de réfraction au sein du milieu dans lequel il se propage, c'est-à-dire à l'interface entre un milieu d'indice de réfraction n_1 et un milieu d'indice de réfraction n_2 . Dans un matériau composite, ce changement d'indice est présent entre la matrice organique (n_1) et toute autre entité d'indice différent (n_2), par exemple, une charge (minérale ou organique), un autre polymère ou encore la présence d'air à l'interface charge-matrice. La diffusion de la lumière induit une diminution de la lumière transmise à travers l'échantillon, par rapport à la lumière incidente.⁹⁴⁻⁹⁶ Dans le cas de la photopolymérisation, cela peut conduire à une polymérisation hétérogène de la matrice, donc à terme, à des propriétés mécaniques altérées. En effet, la conversion d'un échantillon dépend de l'intensité du rayonnement comme l'indique, par exemple, l'équation phénoménologique suivante établie pour un système acrylate⁹⁷ :

$$\frac{d\chi(T, I)}{dt} = k(T, I) \cdot \chi^{0,8} \cdot [\chi'(T, I) - \chi(T, I)]^2$$

avec χ la conversion en fonction chimique étudiée, χ' la conversion finale, T la température, I l'intensité du rayonnement incident, t le temps et k la constante de vitesse de la réaction selon la loi d'Arrhenius.

Il existe deux théories fondamentales de diffusion de la lumière :⁷⁴

- la diffusion de Mie : cette théorie est valable lorsque le diamètre de la particule sur le chemin du rayonnement (de longueur d'onde λ) est compris entre $0,1 \lambda$ et 10λ .⁹⁸ Dans ce cas, le rayon diffusé est orienté préférentiellement dans le sens du rayon incident. Par ailleurs, plus la particule est grande, plus le rayonnement suit cette tendance (Figure 30). Cependant, il est à noter qu'une faible partie du rayonnement est également rétrodiffusée. La diffusion de la lumière, selon la théorie de Mie, est indépendante de la longueur d'onde.

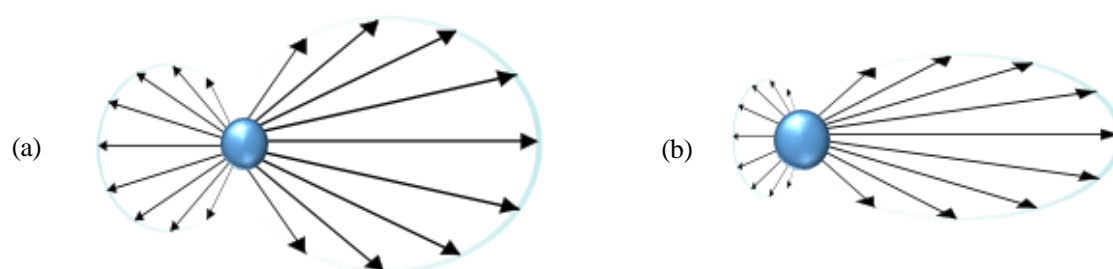


Figure 30 : Phénomène de diffusion de la lumière selon la théorie de Mie en fonction de la taille de la particule (a) : petite particule ; (b) : grande particule

- la diffusion de Rayleigh-Gans : cette théorie est de vigueur lorsque le diamètre des particules est très faible devant la longueur d'onde du rayonnement incident ($< 0,05 \lambda$). Dans ce cas, plus la particule est grande, plus le phénomène de diffusion est important.^{74,99} De plus, dans ce domaine, le coefficient de diffusion (R) d'un ensemble de particules diffusantes par unité de volume (N) est dépendant de la longueur d'onde du rayonnement incident (λ) et du diamètre de la particule (d) selon la formule suivante :⁹⁹

$$R = \frac{2\pi^5 N d^6}{3\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \text{ avec } n \text{ l'indice de réfraction de la particule diffusante.}$$

La diffusion de Mie et la diffusion de Rayleigh sont généralement responsables d'une perte de transparence optique dans les matériaux composites.

La taille et la forme des particules sont donc des paramètres à prendre en compte dans le choix du renfort. En effet, selon la taille des particules, le régime de diffusion n'est pas le même, comme susmentionné. Dans le cas des nanoparticules (NPs), le régime de diffusion est celui de Rayleigh. Plusieurs études ^{74,99,100} ont montré que, dans ce cas, le phénomène de diffusion augmente avec la taille de la particule, comme illustré ci-dessous :

(a) $d_p=25$ nm	(b) $d_p=540$ nm	(c) $d_p=780$ nm	(d) $d_p=1520$ nm
<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>
<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>
<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>
<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>
<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>	<i>Optical Composite</i>

Figure 31 : Photographie illustrant l'impact de la taille du renfort sur la transparence du matériau⁹⁹

A contrario, dans le cas de particules de plus grande taille (de l'ordre de plusieurs μm), le régime de diffusion en vigueur est celui de Mie. Dans ce cas, plus la particule est grande, moins le phénomène de diffusion est important.¹⁰¹

2. Photocomposites à renfort transparent

1) Nanoparticules inorganiques

Les considérations portant sur la transparence et l'indice de réfraction des matériaux ne sont pas très étudiées en photopolymérisation. Une solution amplement utilisée et reconnue pour s'affranchir de la diffusion est d'utiliser des particules de l'ordre d'un dixième de la longueur d'onde utilisée pour la photopolymérisation, typiquement des NPs.¹⁰² Il existe alors un taux de charges maximal à ne pas dépasser pour être en mesure d'obtenir un matériau optiquement transparent. Zhou *et al* ¹⁰³ ont en effet montré que pour une matrice PU renforcée par des NPs

d'oxyde de zirconium, au-delà de 15 % massique de charges dans le milieu, les composites obtenus sont diffusants (Figure 32).

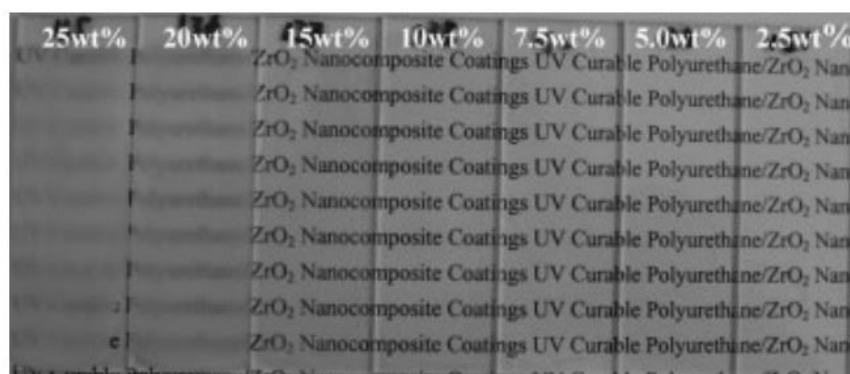


Figure 32 : Evolution de la transparence de nanocomposites PU en fonction de la teneur massique en ZrO_2 ¹⁰³

De leur côté, Kudo *et al*¹⁰² ont étudié l'impact de la modulation de l'indice de réfraction de photopolymères chargés de dioxyde de zirconium (de 4 nm de diamètre), en différentes proportions, sur la transparence du matériau final. Il s'avère que, pour les films photocomposites (2-5 μm d'épaisseur) à matrice époxyde, les auteurs ont réussi à obtenir des matériaux présentant une transmittance très élevée (supérieure à 90%) dans le visible et le proche IR. Les auteurs montrent également que, plus le matériau est chargé, plus l'indice de réfraction du matériau est élevé (Figure 33).

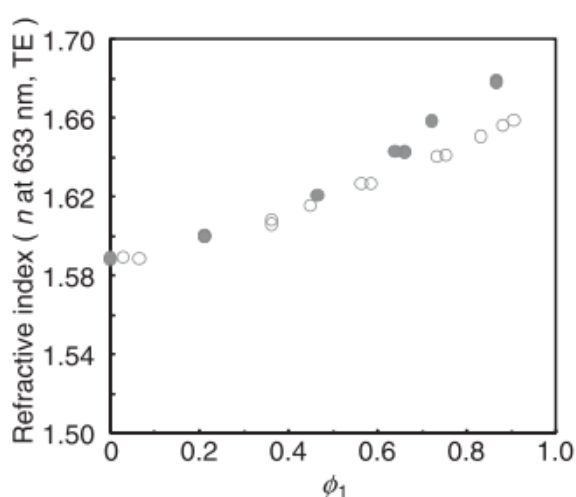


Figure 33 : Évolution de l'indice de réfraction d'un photocomposite époxyde en fonction de la fraction volumique de ZrO_2 ¹⁰²

De telles formulations sont intéressantes, par exemple, pour le domaine de la nanoimpression, où la transparence optique, la possibilité de modulation d'indice de réfraction et une mise en œuvre simple sont prisées.

L'inconvénient majeur des NPs est leur hétérogénéité de dispersion dans la matrice. Bien souvent, les NPs forment des agrégats d'une taille de 30 à 40 μm , induisant alors un phénomène de diffusion de la lumière pouvant impacter la photopolymérisation. Sangermano *et al*¹⁰⁴ se sont trouvés confrontés à ce problème lors de la photopolymérisation de la résine UVR6110® chargée de boehmite de 1 à 7 % en masse par rapport à la résine époxyde. Ils ont en effet obtenu des agrégats de NPs de 50 μm de diamètre, ce qui s'est traduit par une diminution du taux de conversion en fonctions époxydes lorsque la quantité de charges augmente.

De plus, il est souvent nécessaire d'utiliser un solvant pour disperser les NPs de façon homogène,^{104,105} ce qui peut être regrettable puisque la photopolymérisation est un procédé qui offre l'avantage de s'en affranchir.

2) Création du renfort inorganique *in situ*

Une technique très originale a été développée par Sangermano *et al.*^{106,107} Elle consiste à produire des films nanocomposites en se servant de l'irradiation sous UV pour créer à la fois le réseau polymère et le renfort *in situ*. Dans ces études, les auteurs utilisent la capacité des radicaux générés sous UV à s'oxyder en présence de sels d'onium pour former, dans le milieu, des cations via une réaction de RICP (radical induced cationic polymerization). Sur la base de ce principe, les auteurs soulignent que les sels d'argent, en combinaison avec un contre-anion non nucléophile (SbF_6^- , PF_6^- , AsF_6^- , BF_4^-), sont également des espèces oxydantes aptes à amorcer la RICP. C'est pourquoi ils ont remplacé les sels d'onium classiquement utilisés en photopolymérisation par un sel d'argent (AgSbF_6) et ajouté un amorceur radicalaire, le 2,2-diméthoxy-2-phenylacétophénone (DMPA). De cette manière, ils sont parvenus à générer des NPs d'argent *in situ* pendant le processus de photopolymérisation de la résine époxyde UVR6128® (Figure 34). Tous les films obtenus via ce procédé sont transparents, ce qui confirme la dimension nanométrique du renfort et sa bonne dispersion. Les auteurs ont donc

trouvé ici un moyen unique de s'affranchir de l'agglomération des NPs métalliques lors du mélange avec la matrice.

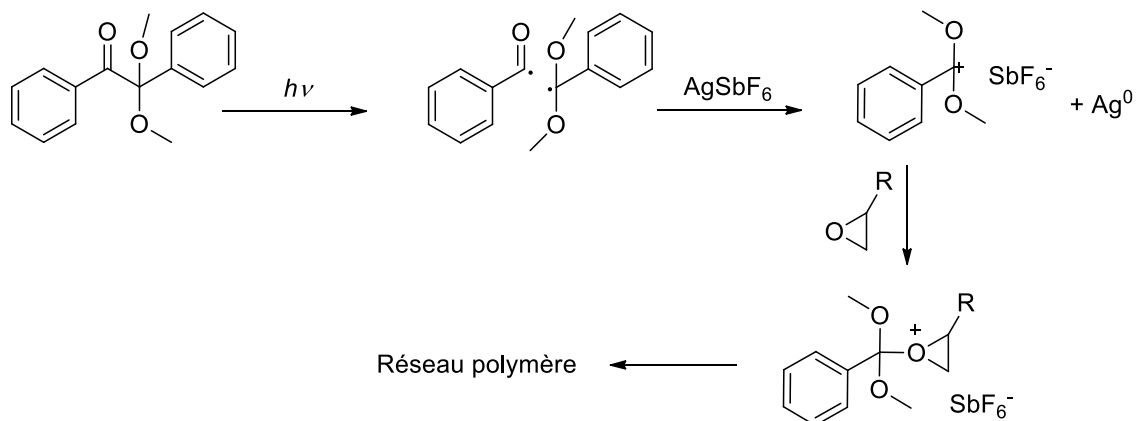


Figure 34 : Schéma de la synthèse de nanocomposites argent-époxyde sous UV

Dans le même groupe, Morselli *et al*¹⁰⁸ ont introduit une solution de chlorure de titane dans l'alcool benzylique à la formulation photopolymérisable à base de résine époxyde. Ils ont ainsi généré des NPs de TiO_2 *in situ* par un procédé sol-gel en même temps que la photopolymérisation des époxydes. Ici encore, les photocomposites obtenus sont transparents.

3. Photocomposites à renfort opaque

1) Nanoparticules de carbone

Un grand nombre d'études déplore l'effet écran des nanoparticules de carbone (CNPs) vis-à-vis du rayonnement lumineux. Par exemple, Hoppe *et al*¹⁰⁹ ont étudié la photopolymérisation de la résine époxyde UVR6110®, chargée de CNPs de 29,2 nm de rayon hydrodynamique à hauteur de 0 à 3% en masse, en présence de 1% massique du photoamorceur IPB (sel d'iodonium de la Figure 29). Dans cette étude, l'absorption du rayonnement par le noir de carbone est clairement démontrée, réduisant drastiquement l'intensité disponible pour activer le photoamorceur en profondeur dans le milieu. En effet, comme l'illustre la Figure 35, l'intensité est nulle pour une profondeur de 60 μm pour une formulation chargée à 3%, alors que pour la formulation non chargée, pour une épaisseur de 1 mm, 20% de l'intensité initiale est encore disponible. Par mesure de concentration en centres actifs dans le milieu

photopolymérisable en fonction de l'épaisseur, il est logiquement démontré que plus l'échantillon est épais, plus la concentration en espèces actives est faible.

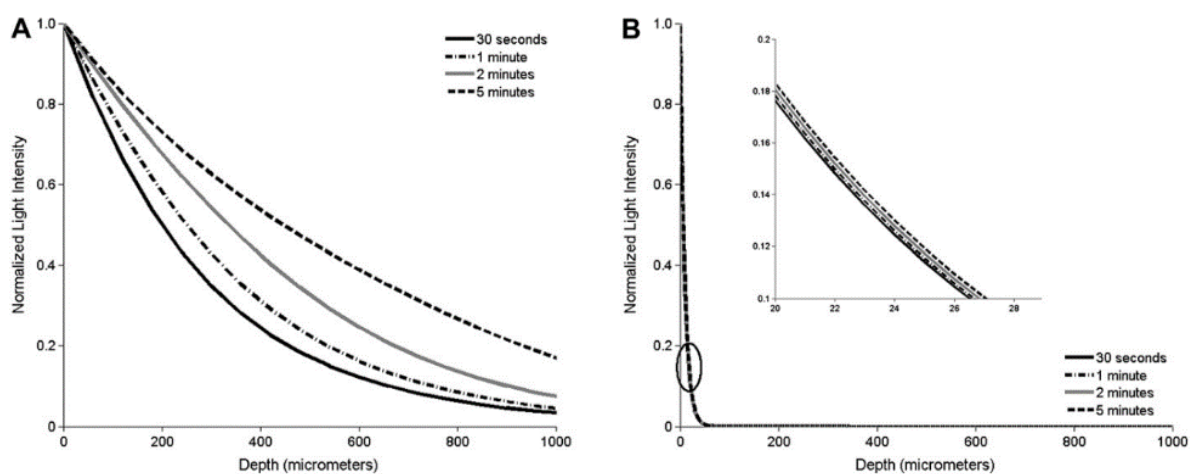


Figure 35 : Évolution de l'intensité lumineuse dans l'épaisseur d'échantillons (A) non chargés et (B) chargés¹⁰⁹

De leur côté, Datta *et al*¹¹⁰ ont étudié des photocomposites à matrice époxy / polyol renforcée par des NPS de graphite exfolié. Pour pouvoir augmenter ce dernier de 0 à 4 % en masse, ils ont dû diminuer de 25% l'épaisseur initiale de formulation et irradié plus de 2 fois plus longtemps comme le montre les conditions de photopolymérisation dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Conditions de photopolymérisation en fonction de la concentration des formulations en CNPs

Concentration charge (%)	0	0,25	0,5	1	2	3	4
Épaisseur initiale du film (µm)	203,2	203,2	203,2	203,2	203,2	177,8	152,4
Temps d'irradiation (min)	2	3	4	5	6	7	7

Et même dans ces conditions, l'utilisation du photoamorceur IPB, capable de photoéclaircir, n'a pas suffi à photopolymériser toute l'épaisseur de formulation déposée sur le substrat.

Pour conclure, l'utilisation de CNPs limite l'épaisseur finale photopolymérisable du matériau final, généralement de 20 à 80 µm.^{14,16,109,110}

2) Sphères de polymère

Tian *et al*¹¹ ont introduit des microsphères (de 2-5 μm de diamètre) de polymère creuses, solides et fonctionnalisées en surface dans une matrice photoréticulable, dans le but d'améliorer l'adhésion à l'interface entre la matrice et la charge. Le principe décrit par cet article est de faire réagir les fonctions époxydes à la surface des microsphères avec la matrice époxyde comme illustré Figure 36.

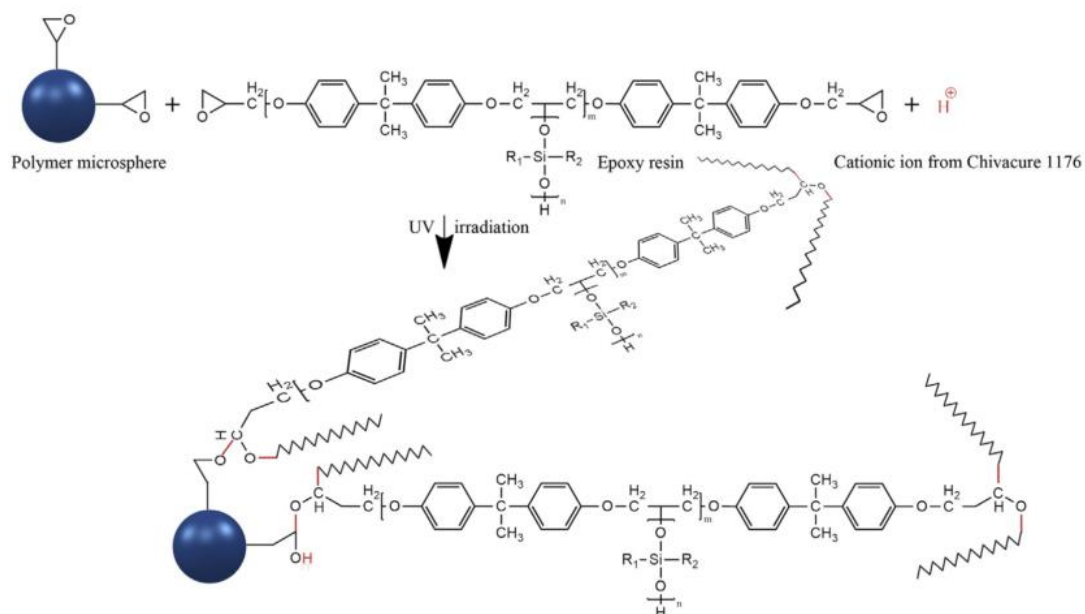


Figure 36 : Schéma de la réaction sous UV entre les microsphères et la résine époxyde¹¹

Après irradiation (2 minutes) à une puissance de 1 kW, les films ont été recuits durant 4h à 80°C. Dans ces conditions, les auteurs ont réussi à obtenir des films d'une épaisseur de 100-200 μm . Après analyse des propriétés optiques, les auteurs constatent que la transmittance des films diminue avec le taux de microsphères, particulièrement dans le domaine de l'UV (en-dessous de 400 nm) comme illustré par la Figure 37. Pour un taux de charges de seulement 20% en masse, la transmittance n'est que de 10-20% dans le domaine du visible.

Encore une fois, la perte de transparence du matériau est due à la diffusion et à la réflexion de la lumière par les charges et, dans ce cas précis, à la réflexion multiple à l'intérieur des charges creuses de polymère.

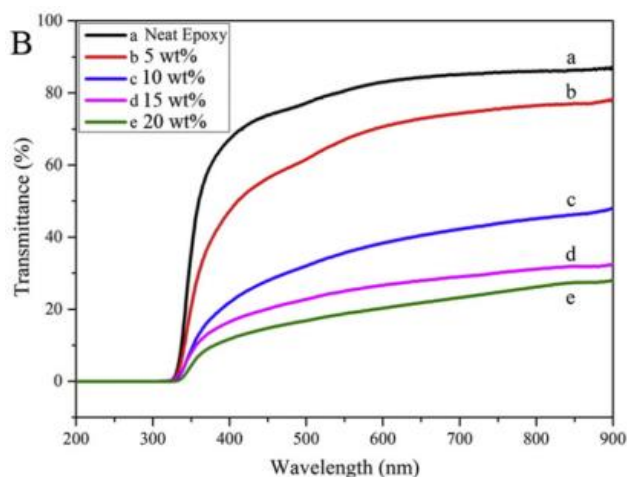


Figure 37 : Spectres de transmittance dans l'UV-visible de films époxydes non chargé (a) et à différents taux de charges (b,c,d,e)¹¹

4. Stratégies pour l'obtention de photocomposites épais

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux stratégies recensées dans la littérature pour contourner les problèmes liés à l'absorption et à la diffusion du rayonnement par les charges.

1) Utilisation de la RICFP

Nous avons vu précédemment que Bomze *et al*⁸⁸ ont démontré la faisabilité d'amorcer une RICFP sur une formulation composée de DGEBA (résine époxyde), TPED (amorçeur radicalaire thermique) et d'IOC-8-SbF₆ (photoamorçeur cationique) présenté Figure 38.

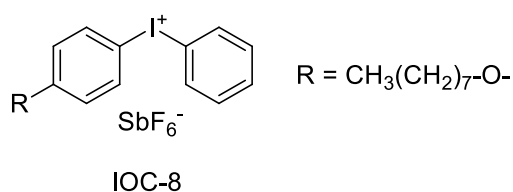


Figure 38 : Structure chimique du photoamorçeur IOC-8

Ils ont optimisé ce procédé dans l'optique de polymériser une matrice chargée de mica (particules sphériques de 0 – 200 μm de diamètre). Une fois encore, lorsque les formulations sont chargées, le problème se complexifie puisque la présence de charges engendre :

- l'absorption et la diffusion de la lumière par la formulation, limitant l'épaisseur photopolymérisable nécessaire à l'amorçage de la polymérisation frontale
- une mauvaise conductivité de la chaleur par les charges, limitant la quantité de chaleur nécessaire au clivage de l'amorceur thermique pour la propagation du front de polymérisation.

Afin de contourner le problème d'absorption de la lumière, Bomze *et al* ont ajouté aux formulations un photosensibilisateur : l'ITX, classiquement utilisé en photopolymérisation cationique, ou l'Ivocerin (Figure 39).

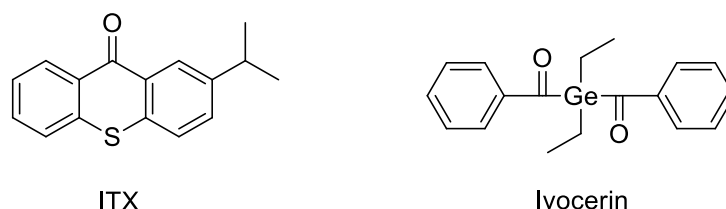


Figure 39 : Structures chimiques de l'ITX et de l'Ivocerin

Tableau 6 : Comparaison des résultats de la RICFP de plusieurs formulations

Propagation du front	Amorçage thermique	[TPED] (mol%)	[Mica] (%massique)	PS	[PS] (mol%)	V _f (cm/min)	t _{start} (s)
+	oui	8	5	-	-	4	-
+	oui	8	10	-	-	3,8	-
+	oui	8	15	-	-	3,7	-
-	oui	8	20	-	-	-	-
+++	non	1	5	ITX	0,2	3,1	25
+++	non	1	10	ITX	0,2	2,9	27
+++	non	1	15	ITX	0,2	2,8	33
-	non	1	20	ITX	0,2	-	36
+++	non	8	5	Ivocerin	2	3,1	-

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 6 et montrent que :

- sans photosensibilisateur, la réaction n'a pu être amorcée que thermiquement (pour un taux de charges inférieur à 15%) car l'irradiation n'a pas permis d'amorcer un front de polymérisation

- en présence d'ITX, la RICFP a pu être amorcée sous UV. Les auteurs soulignent le fait que la vitesse du front est moindre avec le système photoamorcé comparé au système thermoamorcé, et attribuent ce phénomène à la quantité de TPED dans la formulation (1 mol% pour le procédé UV et 8 mol% pour le procédé thermique). Néanmoins, pour 20% de charges, la propagation du front de polymérisation n'est pas uniforme et cesse prématurément. Ceci confirme à nouveau qu'il existe un taux de charges maximal (15%) au-delà duquel la propagation du front de polymérisation par effet thermique est impossible.
- en présence d'Ivocerin qui, contrairement à l'ITX, photoéclaircit, la RICFP d'une formulation chargée à 5% en mica a également été possible. Malheureusement, bien que le système soit efficace, les auteurs n'ont pas approfondi les recherches sur ce système.

Sur la base des travaux de Bomze *et al* précédemment cités, Klikovits *et al*¹¹¹ ont appliqué la RICFP à un système composite à matrice époxyde (DGEBA) renforcée de NPs de silice. Les auteurs ont montré que la présence de ces NPs a un double effet sur la réaction RICFP (Tableau 7).

Tableau 7 : Résultats des paramètres de la RICFP en fonction du taux de NPs SiO₂¹¹¹

SiO ₂ (%phr)	T _{max} (°C)	V _F (cm/min)	t _{start} (s)
0	192	7,5	11
1	187	7,46	9
2	190	6,9	2
3	202	6,82	2

Le caractère isolant thermique des NPs de SiO₂ ralentit la vitesse de propagation du front de la réaction (V_f) et limite à 3 % massique la quantité maximale de charges, valeur au-delà de laquelle la RICFP n'est plus possible. En revanche, cette propriété est bénéfique au démarrage de la réaction puisque la température initiale de front est localement élevée (dans la zone d'irradiation, ce qui permet au RTI d'être activé plus efficacement, réduisant alors considérablement le temps nécessaire à l'apparition du front de polymérisation (t_{start}).

De leur côté, en 2018, Sangermano *et al*¹¹² ont rapporté pour la première fois des résultats concernant l'élaboration d'un matériau composite fibreux par RICFP. Ils ont en effet imprégné deux couches de fibres de verre (d'orientation 0° et 90°) d'une matrice composée de DGEBA, d'IOC-8 Sb et de TPED. Après cette étape de pré-imprégnation durant 5h sous vide, une

irradiation polychromatique (lampe Hamamatsu LC8) de 10 secondes a été réalisée sur un coin du moule pour amorcer la RICFP. Les auteurs rapportent que, moins d'une minute après arrêt de l'irradiation, la polymérisation de l'intégralité de l'échantillon (4 cm x 5,5 cm x 0,5 cm) est terminée (Figure 40).



Figure 40 : Photographie de la réaction de RICFP¹¹²

Les propriétés thermomécaniques des échantillons ainsi produits ont été comparées à celles d'un système époxy-amine polymérisé par voie thermique (80 °C durant 5h). Il s'avère que le composite obtenu par RICFP possède des propriétés légèrement supérieures (Tableau 8), conférant à ce procédé un caractère particulièrement intéressant.

Tableau 8 : Propriétés des GFRPs obtenus par voie photochimique et par voie thermique¹¹²

Procédé de polymérisation	T _g (°C)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de traction E (MPa)
Photochimique	105	367 ± 14	23,5 ± 1,3
Thermique	95	345 ± 23	21,8 ± 2,8

En 2019, Birkner *et al*¹¹³ ont procédé pour la première fois à l'élaboration d'une nanostructure SiO₂ (de 2-5 nm de diamètre) *in situ* dans un réseau époxyde via le couplage simultané de la RICFP et d'une réaction de « twin polymerization » (Figure 41). Le système étudié est composé de DGEBA, du monomère 2,2'-spirobi[4H-1,3,2-benzodioxasiline] (SPIRO), de TPED (RTI) et d'IOC-8 (PGA Figure 38) dans des proportions variables. 40 secondes d'irradiation ont permis d'amorcer la formation d'un réseau interpénétré (IPN) (résine phénolique / résine époxyde / NPs SiO₂) qui s'est achevé très rapidement (≈ 5 minutes).

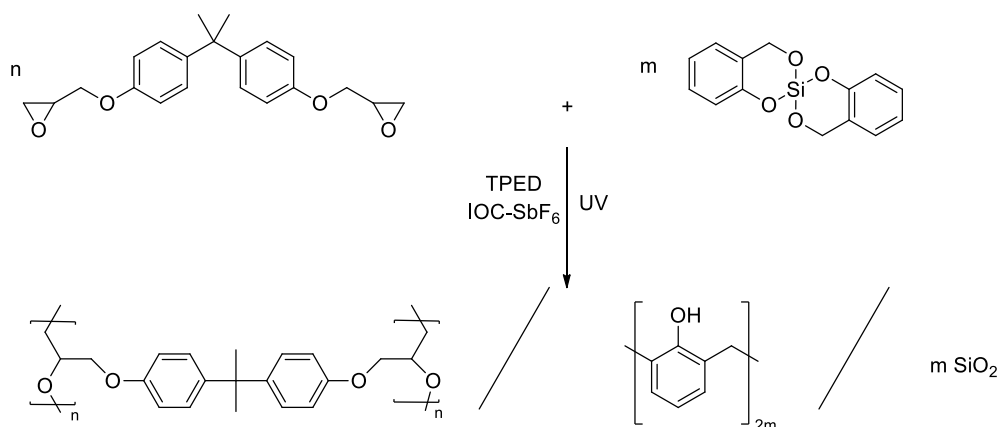


Figure 41 : Réaction simultanée RICFP/twin polymerization¹¹³

La structure hybride (matrice organique et renfort inorganique) du composite a été confirmée par microscopie et RMN du solide. La formation de l'IPN a également été confirmée par un faible taux d'extractibles après polymérisation.

Enfin, toujours en 2019, Knaack *et al*⁸⁶ ont caractérisé l'efficacité de la RICFP par détermination du paramètre MLT (minimal layer thickness) (Figure 42) comme indicateur de performance. Pour ce faire, ils ont élaboré un moule à gradient d'épaisseur, plus profond du côté de l'irradiation, puis de plus en plus fin. Plus l'épaisseur polymérisée obtenue après réaction est faible, plus la RICFP s'est propagée sur une plus grande distance. En d'autres termes, plus la MLT est faible, plus la RICFP est efficace.

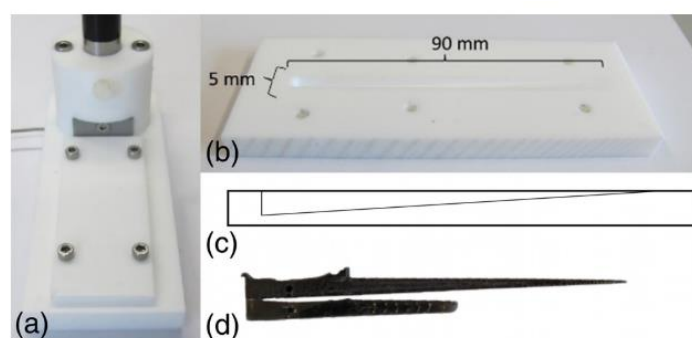


Figure 42 : Dispositif de RICFP pour déterminer la MLT⁸⁶

Ils ont alors étudié une formulation à base de DGEBA et évalué l'impact sur la MLT de :

- l'ajout de différents diluants réactifs (CE, CHDGE, NPDGE, EOM)
- la quantité de TPED de 1 à 8 mol%
- la nature et la concentration en PGA (I-Al et I-Sb).

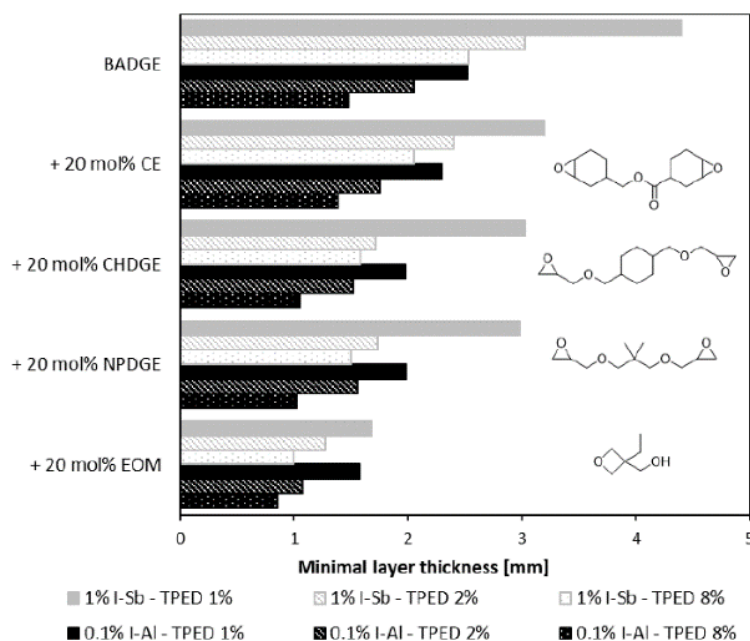


Figure 43 : MLT obtenue par RICFP en fonction de la composition de la formulation⁸⁶

Les résultats présentés Figure 43 montrent que le système le plus efficace, c'est-à-dire conduisant à la MLT la plus faible, est composé de 20 mol% de diluant réactif EOM, de 8 mol% de TPED ainsi que de 0,1 mol% de photoamorceur I-Al.

Enfin, les auteurs ont ajouté des charges de ZrO_2 à la formulation précédente, jusqu'à 80 % en masse. Même dans ces conditions, la RICFP est toujours possible. Ils ont également été en mesure de produire des composites de DGEBA renforcé par 8 couches de fibres de carbone tissées (30 % massique du composite), la formulation étant alors composée de 0,2 mol% de I-Al (PGA) et de 2 mol% de TPED (RTI). Pour finir, les auteurs expliquent qu'étonnamment, la RICFP est également opérationnelle sous l'eau, du fait de l'immiscibilité de la résine avec l'eau et d'une température maximale de front pouvant atteindre jusqu'à 200 °C. Ces découvertes ouvrent ainsi la voie à des applications encore plus variées.

2) Modulation de l'indice de réfraction du milieu polymérisable

Comme cela a été mentionné précédemment, la transparence optique est un atout clé pour une pénétration plus en profondeur du rayonnement et, par conséquent, un accès à des échantillons plus épais.

Ainsi, Kagawa *et al*¹¹⁴ ont étudié les propriétés optiques d'un composite transparent à matrice époxyde renforcée par des microbilles de verre (de 8 μm de diamètre). Les analyses montrent que la transmittance du composite diminue quand le taux de charges (fraction volumique f_p de 0,01 à 0,17) incorporé à la matrice augmente (Figure 44).

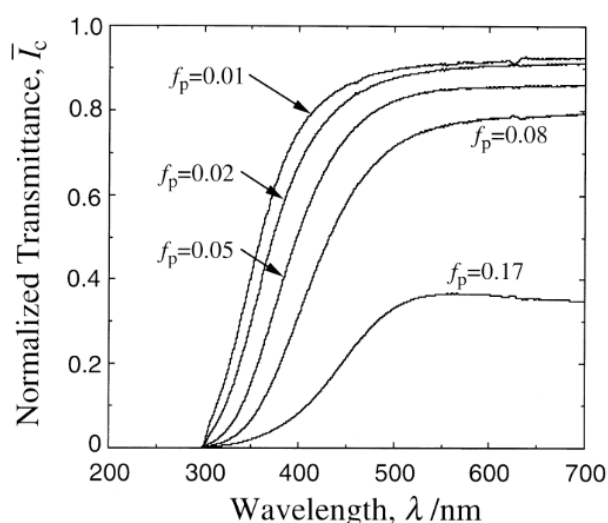


Figure 44 : Transmission du rayonnement à travers des composites de fraction volumique (f_p) en microbilles de verre variable¹¹⁴

Les auteurs attribuent ce résultat à la légère différence d'indice de réfraction entre charge et matrice qui induit alors un effet de réflexion de la lumière à travers le matériau. Ils préconisent donc un choix soigneux de la charge et de la matrice pour éviter une perte de transparence du matériau. L'étude montre ensuite qu'il est alors possible d'obtenir un matériau optiquement transparent en faisant correspondre les indices de réfraction de la matrice et de la charge à $\pm 10^{-3}$ après polymérisation.

Par ailleurs, plusieurs études ont montré que l'indice de réfraction de formulations à base d'époxydes (chargées ou non) augmente au cours de leur polymérisation par voie thermique.^{115,116}

Précédemment, notre groupe a étudié l'évolution de l'indice de réfraction d'une résine époxyde, la résine Br-DGEBA (Figure 45), durant sa photopolymérisation en couche mince (20 μm), et déterminé les paramètres influants.¹¹⁷

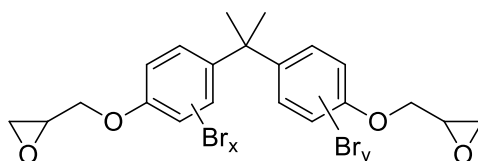


Figure 45 : Structure chimique du monomère Br-DGEBA

Cette étude a été rendue possible par couplage d'un suivi IR et d'un suivi réfractométrique en temps réel. Elle conclut que l'indice de réfraction de la résine augmente au cours de la réaction de photopolymérisation et que l'indice de réfraction du matériau final dépend de la température à laquelle il a été élaboré et de son taux de conversion. Enfin il a été souligné que, lorsque le matériau est photopolymérisé à haute température, le réseau est plus réticulé mais présente une densité plus faible qu'un matériau polymérisé à plus basse température.

Une étude similaire a été réalisée par Aloui *et al*¹¹⁸ sur des matrices acryliques à base de glycidyl diméthacrylate de Bisphénol A (Bis-GMA) et de triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA). En faisant varier la proportion de Bis-GMA, les auteurs ont montré qu'il existe une relation linéaire entre la proportion (en masse) de Bis-GMA/TEGDMA et l'indice de réfraction de la formulation avant et après photopolymérisation comme illustré Figure 46.

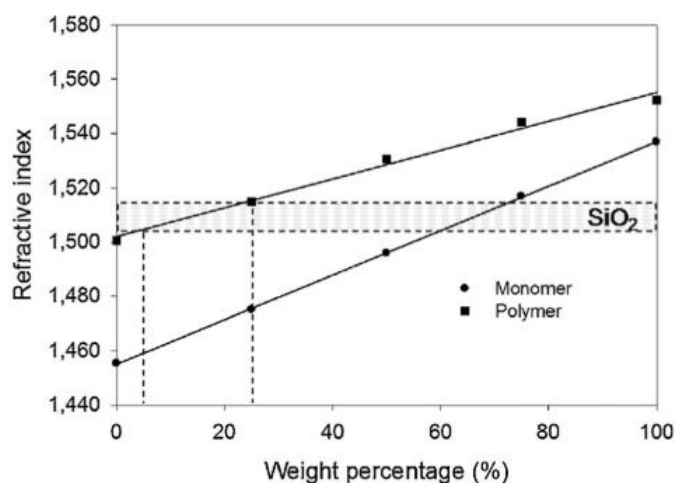


Figure 46 : Évolution de l'indice de réfraction de formulations acryliques en fonction de la teneur en Bis-GMA avant et après photopolymérisation¹¹⁸

Les auteurs ont ensuite tiré profit de ce comportement pour adapter la composition de la matrice acrylique, donc son indice de réfraction, à celui d'une charge de silice (microsphères de 30-50 μm de diamètre et d'indice de réfraction $n = 1,51$) utilisée comme renfort en vue d'obtenir des photocomposites.

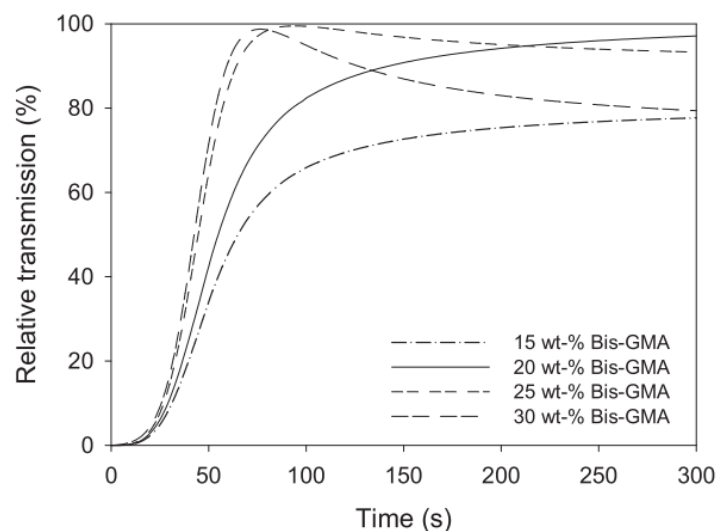


Figure 47 : Évolution de la transmittance de formulations acryliques chargées à 50% en masse de SiO_2 en fonction de la teneur en Bis-GMA au cours de la photopolymérisation¹¹⁸

Une mesure de l'évolution de la transmission de la lumière de formulations contenant 50% en masse de silice au cours de la photopolymérisation (Figure 46) a permis de distinguer trois régimes comportementaux différents :

- Dans le cas d'une formulation d'indice de réfraction initialement plus faible que celui de la charge (15 wt% Bis-GMA), le système est initialement diffusant. Au cours de la photopolymérisation, la transmission augmente et le système tend vers la transparence du fait de la diminution de l'écart d'indice Δn . Cependant, une transmission de 100 % n'est pas atteinte du fait de la persistance d'un écart d'indice entre la matrice polymérisée et la charge.
- Dans le cas d'une formulation avec un indice de réfraction initial plus élevé que dans le cas précédent, mais conduisant après photopolymérisation à un polymère final d'indice de réfraction plus élevé que celui de la charge (25 et 30 wt% Bis-GMA), le système passe par un maximum à 100 % de transmission suite à une égalisation ponctuelle des indices de réfraction, puis diminue à nouveau.

- Dans le cas de la formulation à 25 wt% Bis-GMA (initialement diffusante), la transmission augmente de façon continue quasiment jusqu'à 100 %, preuve que les indices de réfraction de chaque phase sont égaux ($n_{\text{polymère}} = n_{\text{charge}}$). Dans ce cas, il n'y a plus de diffusion de la lumière et le matériau est optiquement transparent (Figure 48).

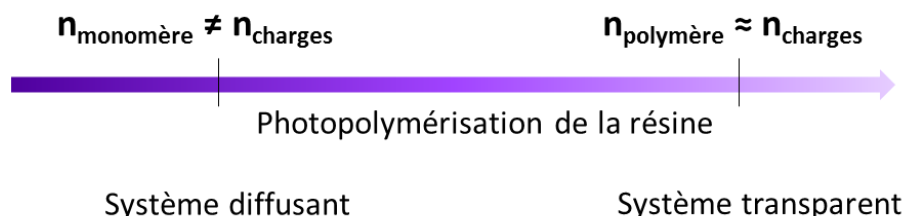


Figure 48 : Schéma représentant la diminution de l'écart d'indice de réfraction charges-matrice au cours de la photopolymérisation de la formulation à 25 wt-% Bis-GMA

À la suite de cette étude, réalisée sur couche mince, une modélisation numérique basée sur ces résultats expérimentaux a été effectuée afin de prédire l'évolution des profils de conversion à l'intérieur de l'échantillon au cours de la réaction, ainsi que le gradient de conversion résultant en fonction de l'épaisseur du matériau photopolymérisé (Figure 49).

La modélisation numérique montre que, dans le cas du système initialement transparent devenant diffusant (Figure 49a), la conversion est assez homogène dans les premières secondes d'irradiation dans l'épaisseur de l'échantillon. Un gradient de conversion apparaît cependant très vite et la photopolymérisation est de plus en plus hétérogène au sein de l'épaisseur de l'échantillon.

Dans le cas du système initialement diffusant et devenant transparent (Figure 49b), le gradient de conversion très important en début de réaction est fortement atténué en fin de réaction. En effet, le milieu devenant optiquement transparent, la photopolymérisation est de plus en plus homogène.

Enfin, dans le cas du système initialement diffusant devenant transparent puis diffusant à nouveau (Figure 49c), le gradient de conversion est une combinaison des deux comportements évoqués précédemment. La polymérisation est hétérogène du début jusqu'à la fin.

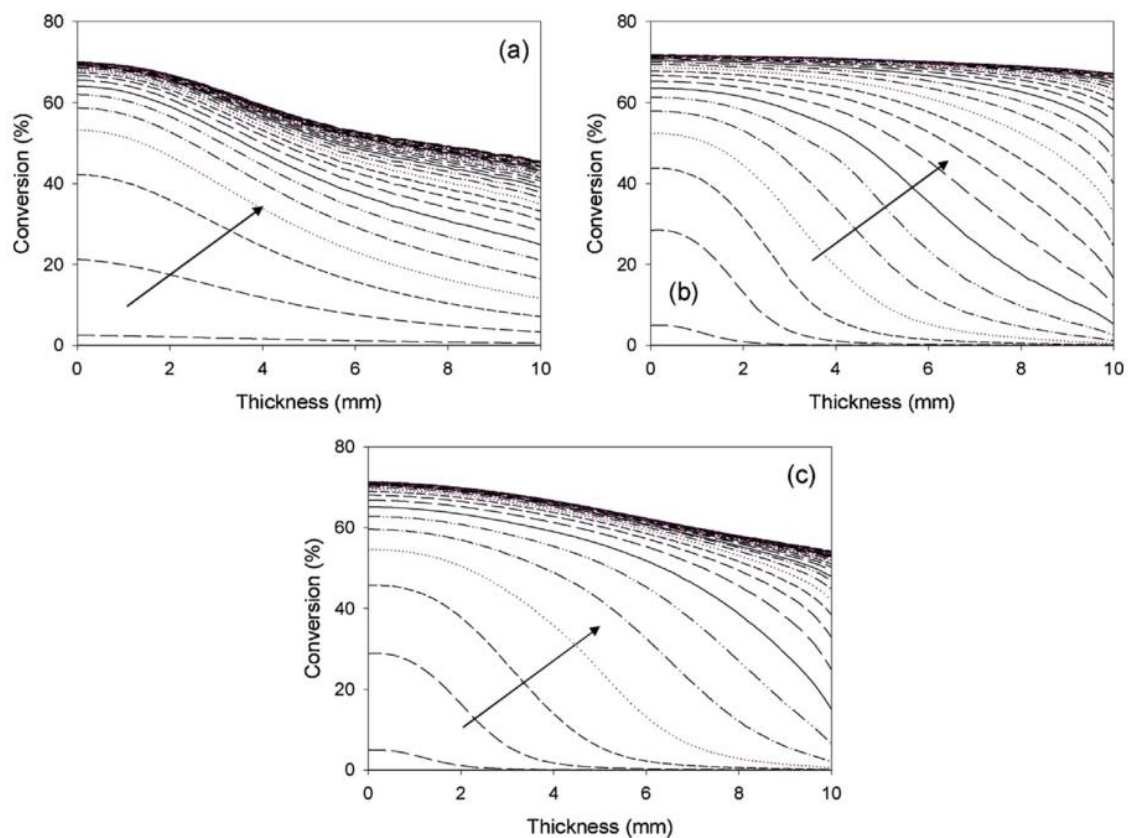


Figure 49 : Profils de conversion en fonction du temps d'irradiation des formulations (a) initialement transparente devenant diffusante (b) initialement diffusante devenant transparente (c) initialement diffusante devenant transparente puis diffusante à nouveau¹¹⁸

Conclusion

L'élaboration de matériaux photocomposites épais est un challenge difficile à relever. À la limitation classiquement rencontrée lors de la réaction de photopolymérisation (absorption du rayonnement), s'ajoute un phénomène de diffusion de la lumière, induit par l'ajout de charges au système, phénomène souvent prédominant par rapport à l'absorption du rayonnement. Il est alors extrêmement difficile d'activer les photoamorceurs, encore plus d'obtenir des couches de matériaux photopolymérisées épaisses. La communauté scientifique a pu apporter quelques réponses et donné des pistes intéressantes à approfondir pour obtenir des matériaux photocomposites épais. Il a ainsi été montré que le choix du système photopolymérisable est primordial : nature et concentration en photoamorceur, nature de la matrice photopolymérisable (indice de réfraction), teneur et type de charges (forme, indice de réfraction...).

Il semble que, pour éviter la diffusion de la lumière au sein du matériau et obtenir des composites épais, il vaut mieux opter pour un système transparent (charges inorganiques). Deux solutions sont alors possibles : utiliser des nanoparticules, ou égaliser au mieux l'indice de réfraction de la charge (micrométrique) et de la matrice. Et comme l'a démontré cette partie bibliographique, l'étude de la photopolymérisation de composites épais à matrice époxyde en prenant en compte l'indice de réfraction de la charge et celui de la matrice n'est que peu étudiée. C'est pourquoi cette thèse s'oriente vers cette stratégie originale et prometteuse.

Références

1. Jones, R. . *Mechanics of composite materials*. (Taylor & Francis Group, 1999).
2. Berthelot, J.-M. *Matériaux composites Comportement mécanique et analyse des structures*. (Lavoisier, TEC & DOC, 2012).
3. Sathishkumar, T. P., Satheeshkumar, S. & Naveen, J. Glass fiber-reinforced polymer composites - A review. *J. Reinf. Plast. Compos.* **33**, 1258–1275 (2014).
4. Gornet, L. *Généralités sur les matériaux composites*. (2011).
5. Yao, S. S., Jin, F. L., Rhee, K. Y., Hui, D. & Park, S. J. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. *Compos. Part B Eng.* **142**, 241–250 (2018).
6. Sanjay, M. R., Arpitha, G. R., Naik, L. L., Gopalakrishna, K. & Yogesha, B. Applications of Natural Fibers and Its Composites: An Overview. *Nat. Resour.* (2016).
7. Cook, J. . *Handbook of Textile Fibre and Natural Fibres 4th eddition*. (Merrow Pub.Co., 1968).
8. S Ahmed & F R Jones. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *J. Mater. Sci.* **25**, 4933–4942 (1990).
9. Peila, R., Malucelli, G., Lazzari, M. & Priola, A. Thermomechanical and Barrier Properties of UV-Cured Epoxy/O-Montmorillonite Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 1400–1407 (2010).
10. Ray, S. & Easteal, A. J. Advances in polymer-filler composites: Macro to nano. *Mater. Manuf. Process.* **22**, 741–749 (2007).
11. Tian, Q. & Yu, D. Preparation and properties of polymer microspheres filled epoxy composite films by UV-curable polymerization. *Mater. Des.* **107**, 221–229 (2016).
12. Wouterson, E. M., Boey, F. Y. C., Hu, X. & Wong, S. C. Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures. *Compos. Sci. Technol.* **65**, 1840–1850 (2005).
13. Wang, F., Drzal, L. T., Qin, Y. & Huang, Z. Size effect of graphene nanoplatelets on the morphology and mechanical behavior of glass fiber/epoxy composites. *J. Mater. Sci.* **51**,

- 3337–3348 (2016).
14. Barletta, M., Vesco, S., Puopolo, M. & Tagliaferri, V. Graphene reinforced UV-curable epoxy resins: Design, manufacture and material performance. *Prog. Org. Coatings* **90**, 414–424 (2016).
 15. Wang, H., Gupta, A. & Kim, B. S. Photo-crosslinked polymer networks based on graphene-functionalized soybean oil and their properties. *Korean J. Chem. Eng.* **36**, 591–599 (2019).
 16. Barletta, M., Vesco, S., Puopolo, M. & Tagliaferri, V. High performance composite coatings on plastics: UV-curable cycloaliphatic epoxy resins reinforced by graphene or graphene derivatives. *Surf. Coat. Technol.* **272**, 322–336 (2015).
 17. Haydn N. G. Wadley. Wadley Research Group - UVA. *Virginia.edu* (2015).
 18. Jose, J. P., Malhotra, S. K., Thomas, S., Joseph, K., Goda, K. & Sreekala, M. S. Advances in Polymer Composites: Macro- and Microcomposites – State of the Art, New Challenges, and Opportunities. *Polym. Compos.* **1**, 1–16 (2012).
 19. Van de Velde, K. & Kiekens, P. Thermoplastic polymers: overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites. *Polym. Test.* **20**, 885–893 (2001).
 20. Grand View Research. *Compos. Mark. Size, Share Trends Anal. Rep. By Prod. (Carbon, Glas. By Resin (Thermosetting, Thermoplastic), By Manuf. Process. By Appl. By End Use, Segm. Forecast. 2018-2024* (2018). at <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/composites-market>
 21. Ligon-Auer, S. C., Schwentenwein, M., Gorsche, C., Stampfl, J. & Liska, R. Toughening of photo-curable polymer networks: a review. *Polym. Chem.* **7**, 257 (2016).
 22. Jin, F.-L., Li, X. & Park, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **29**, 1–11 (2015).
 23. Paluvai, N. R., Mohanty, S. & Nayak, S. K. Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **53**, 1723–1758 (2014).
 24. Park, S.-J., Jin, F.-L. & Lee, J.-R. Thermal and mechanical properties of tetrafunctional

- epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil. *Mater. Sci. Eng. A* **374**, 109–114 (2004).
25. Lee, M.-C., Ho, T.-H. & Wang, C.-S. Synthesis of tetrafunctional epoxy resins and their modification with polydimethylsiloxane for electronic application. *J. Appl. Polym. Sci.* **62**, 217–225 (1996).
 26. Voytekunas, V. Y., Ng, F. L. & Abadie, M. J. Kinetics study of the UV-initiated cationic polymerization of cycloaliphatic diepoxide resins. *Eur. Polym. J.* **44**, 3640–3649 (2008).
 27. Vitale, A., Sangermano, M., Bongiovanni, R., Burtscher, P. & Moszner, N. Visible light curable restorative composites for dental applications based on epoxy monomer. *Materials*. **7**, 554–562 (2014).
 28. Ahmad, Z., Ansell, M. P. & Smedley, D. Effect of nano- and micro-particle additions on moisture absorption in thixotropic room temperature cure epoxy-based adhesives for bonded-in timber connections. *Int. J. Adhes. Adhes.* **30**, 448–455 (2010).
 29. Tucker, S. J., Fu, B., Kar, S., Heinz, S. & Wiggins, J. S. Ambient cure POSS-epoxy matrices for marine composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **41**, 1441–1446 (2010).
 30. Ma, S., Liu, W., Zhao, Y., Yan, Z. & Gao, N. Curing behavior and thermal properties of autocatalytic cycloaliphatic epoxy. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **49**, 81–84 (2012).
 31. Unnikrishnan, K. P. & Thachil, E. T. Toughening of epoxy resins. *Des. Monomers Polym.* **9**, 129–152 (2006).
 32. Bell, J. P., Dusek, K., Drzal, L. T., Koenig, J. L., Mertz, E., Rozenberg, B. A. & Schmidt, R. G. *Epoxy Resins and Composites II*. (Springer Berlin, 2013).
 33. Takuma, K., Takata, T. & Endo, T. Cationic Polymerization of Epoxide with Benzyl Phosphonium Salts as the Latent Thermal Initiator. *Macromolecules* **26**, 862–863 (1993).
 34. Gupta, M. K. & Singh, R. P. Thermally induced cationic polymerization of glycidyl phenyl ether using novel xanthenyl phosphonium salts. *Macromol. Res.* **17**, 221–226 (2009).

35. Kuran, W. Coordination polymerization of heterocyclic and heterounsaturated monomers. *Science (80-.)*. **23**, 919–992 (1998).
36. Jang, E. S., Khan, S. B., Seo, J., Akhtar, K., Nam, Y. H., Seo, K. W. & Han, H. Preparation of cationic latent initiators containing imidazole group and their effects on the properties of DGEBA epoxy resin. *Macromol. Res.* **19**, 989–997 (2011).
37. Heise, M. S., Martin, G. C. & Gotro, J. T. Characterization of imidazole-cured epoxy-phenol resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 1557–1566 (1991).
38. Takahashi, E., Sanda, F. & Endo, T. Novel pyridinium salts as cationic thermal and photoinitiators and their photosensitization properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **40**, 1037–1046 (2002).
39. Brocas, A. L., Mantzaridis, C., Tunc, D. & Carlotti, S. Polyether synthesis: From activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 845–873 (2013).
40. Fouassier, J. P. Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring (fundamentals and applications). *IEEE Electr. Insul. Mag.* **12**, 36 (1996).
41. Césarini, J. . Rayonnement ultraviolet et santé. *Radioprotection* **42**, 379–392 (2007).
42. Crivello, J. V. The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **37**, 4241–4254 (1999).
43. Crivello, J. V & Lee, J. L. The synthesis and characterization of polymer-bound diaryliodonium salts and their use in photo and thermally initiated cationic polymerization. *Polym. Bull.* **16**, 243–248 (1986).
44. Pappas, S. P., Pappas, B. C., Gatechair, L. R., Jilek, J. H. & Schnabel, W. Photoinitiation of Cationic Polymerization. IV. Direct and Sensitized Photolysis of Axyl Iodonium and Sulfonium Salts. *Polym. Photochem.* **5**, 1–22 (1984).
45. Lalevée, J. & Fouassier, J.-P. *Photopolymerisation Initiating Systems*. (2018).
46. Sangermano, M., Roppolo, I. & Chiappone, A. New horizons in cationic photopolymerization. *Polymers.* **10**, 1–8 (2018).
47. Zhang, J., Campolo, D., Dumur, F., Xiao, P., Fouassier, J. P., Gigmes, D. & Lalevée, J.

- Visible-light-sensitive photoredox catalysis by iron complexes: Applications in cationic and radical polymerization reactions. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **54**, 2247–2253 (2016).
48. Klikovits, N., Knaack, P., Bomze, D., Krossing, I. & Liska, R. Novel photoacid generators for cationic photopolymerization. *Polym. Chem.* **8**, 4414–4421 (2017).
49. Abadie, M. J. M., Chia, N. K. & Boey, F. Cure kinetics for the ultraviolet cationic polymerization of cycloliphatic and diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy systems with sulfonium salt using an auto catalytic model. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 1587–1591 (2002).
50. Sangermano, M., Razza, N. & Crivello, J. V. Cationic UV-curing: Technology and applications. *Macromol. Mater. Eng.* **299**, 775–793 (2014).
51. Konuray, A. O., Fern Andez-Francos, X. & Ramis, X. Latent curing of epoxy-thiol thermosets. *Polymer.* **116**, 191–203 (2017).
52. Suyama, K. & Shirai, M. Photobase generators: Recent progress and application trend in polymer systems. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 194–209 (2009).
53. Kasapoglu, F. & Yagci, Y. Photosensitized cationic polymerization of cyclohexene oxide using a phenacylanilinium salt. *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 567–570 (2002).
54. Perrot, D., Croutxé-Barghorn, C. & Allonas, X. UV-curable thio-ether-urethane network with tunable properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **54**, 3119–3126 (2016).
55. Hu, J., Wang, J., Nguyen, T. H. & Zheng, N. The chemistry of amine radical cations produced by visible light photoredox catalysis. *Beilstein J. Org. Chem* **9**, 1977–2001 (2013).
56. Nair, D. P., Podgórski, M., Chatani, S., Gong, T., Xi, W., Fenoli, C. R. & Bowman, C. N. The Thiol-Michael addition click reaction: A powerful and widely used tool in materials chemistry. *Chem. Mater.* **26**, 724–744 (2014).
57. Dong, X., Hu, P., Shen, W., Li, Z., Liu, R. & Liu, X. Carbanion as a superbases for catalyzing thiol-epoxy photopolymerization. *Polymers.* **9**, 1–14 (2017).
58. Bouzrati-Zerelli, M., Frigoli, M., Dumur, F., Graff, B., Fouassier, J. P. & Lalevée, J.

- Design of novel photobase generators upon violet LEDs and use in photopolymerization reactions. *Polym. (United Kingdom)* **124**, 151–156 (2017).
59. Wang, Y.-H. & Wan, P. Photochemical & Photobiological Sciences Ketoprofen as a photoinitiator for anionic polymerization. *Photochem. Photobiol. Sci* **14**, 1120 (2015).
60. Arimitsu, K. & Endo, R. Application to Photoreactive Materials of Photochemical Generation of Superbases with High Efficiency Based on Photodecarboxylation Reactions. *Chem. Mater.* **25**, 4461–4463 (2013).
61. Placet, E., Pinaud, J., Gimello, O. & Lacroix-Desmazes, P. UV-Initiated Ring Opening Polymerization of l-Lactide Using a Photobase Generator. *ACS Macro Lett.* **7**, 688–692 (2018).
62. Acebo, C., Fernández-francos, X., Ramis, X. & Serra, À. Multifunctional allyl-terminated hyperbranched poly (ethyleneimine) as component of new thiol – ene / thiol – epoxy materials. *REACT* **99**, 17–25 (2016).
63. Sangermano, M., Roppolo, I., Ortiz, R. A., Tovar, A. G. N., Valdez, A. E. G. & Duarte, M. L. B. Interpenetrated hybrid thiol-ene/epoxy UV-cured network with enhanced impact resistance. *Prog. Org. Coatings* **78**, 244–248 (2015).
64. Isin, D., Kayaman-Apohan, N. & Güngör, A. Preparation and characterization of UV-curable epoxy/silica nanocomposite coatings. *Prog. Org. Coatings* **65**, 477–483 (2009).
65. Dong, X., Hu, P., Zhu, G., Li, Z., Liu, R. & Liu, X. Thioxanthone acetic acid ammonium salts: highly efficient photobase generators based on photodecarboxylation. *RSC Adv.* **5**, 53342–53348 (2015).
66. Li, Z., Shen, W., Liu, X. & Liu, R. Efficient unimolecular photoinitiators for simultaneous hybrid thiol–yne–epoxy photopolymerization under visible LED light irradiation. *Polym. Chem.* **8**, 1579–1588 (2017).
67. De, S. & Khan, A. Efficient synthesis of multifunctional polymers via thiol–epoxy “click” chemistry. *Chem. Commun. Chem. Commun* **48**, 3130–3132 (2012).
68. Acebo, C. & Fern, X. Thiol-yne/thiol-epoxy hybrid crosslinked materials based on propargyl modified hyperbranched poly (ethyleneimine) and diglycidylether of bisphenol A resins. *RSC Adv.* **6**, 61576–61584 (2016).

69. Jian, Y., He, Y., Sun, Y., Yang, H., Yang, W. & Nie, J. Thiol–epoxy/thiol–acrylate hybrid materials synthesized by photopolymerization. *J. Mater. Chem. C* **1**, 4481 (2013).
70. Salmi, H., Allonas, X., Ley, C., Defoin, A. & Ak, A. Quaternary ammonium salts of phenylglyoxylic acid as photobase generators for thiol-promoted epoxide photopolymerization. *Polym. Chem.* **5**, 6577–6583 (2014).
71. Zhao, Y. H., Vuluga, D., Lecamp, L. & Burel, F. Photoinitiated thiol–epoxy addition for the preparation of photoinduced self-healing fatty coatings. *RSC Adv.* **6**, 32098–32105 (2016).
72. Garra, P., Dietlin, C., Morlet-Savary, F., Dumur, F., Gigmes, D., Fouassier, J. P. & Lalevée, J. Photopolymerization of thick films and in shadow areas: A review for the access to composites. *Polym. Chem.* **8**, 7088–7101 (2017).
73. Miller, G. A., Gou, L., Narayanan, V. & Scranton, A. B. Modeling of photobleaching for the photoinitiation of thick polymerization systems. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **40**, 793–808 (2002).
74. Hayki, N., Lecamp, L., Désilles, N. & Lebaudy, P. Kinetic study of photoinitiated frontal polymerization. Influence of UV light intensity variations on the conversion profiles. *Macromolecules* **43**, 177–184 (2010).
75. Crivello, J. V. & Sangermano, M. Visible and Long-Wavelength Photoinitiated Cationic Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **39**, 343–356 (2001).
76. Garra, P., Graff, B., Morlet-Savary, F., Dietlin, C., Becht, J. M., Fouassier, J. P. & Lalevée, J. Charge Transfer Complexes as Pan-Scaled Photoinitiating Systems: From 50 μm 3D Printed Polymers at 405 nm to Extremely Deep Photopolymerization (31 cm). *Macromolecules* **51**, 57–70 (2018).
77. Hoppe, C. C., Ficek, B. A., Eom, H. S. & Scranton, A. B. Cationic photopolymerization of epoxides containing carbon black nanoparticles. *Polymer.* **51**, 6151–6160 (2010).
78. Bongiovanni, R. & Sangermano, M. UV-curing science and technology. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 1–20 (2014).
79. Nelson, E. W., Jacobs, J. L., Scranton, A. B., Anseth, K. S. & Bowman, C. N. Photo-differential scanning calorimetry studies of cationic polymerizations of divinyl ethers.

- Polymer*. **36**, 4651–4656 (1995).
80. Sipani, V. & Scranton, A. B. Kinetic studies of cationic photopolymerizations of phenyl glycidyl ether: Termination/trapping rate constants for iodonium photoinitiators. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **159**, 189–195 (2003).
 81. Ficek, B. A., Thiesen, A. M. & Scranton, A. B. Cationic photopolymerizations of thick polymer systems: Active center lifetime and mobility. *Eur. Polym. J.* **44**, 98–105 (2008).
 82. Yang, L., Yang, J., Nie, J. & Zhu, X. Temperature controlled cationic photo-curing of a thick, dark composite. *RSC Adv.* **7**, 4046–4053 (2017).
 83. Crivello, J. V. & Bulut, U. Dual photo- and thermally initiated cationic polymerization of epoxy monomers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **44**, 6750–6764 (2006).
 84. Maréchal, D., Allonas, X., Lecomère, M. & Criqui, A. Novel Dual-Cure Initiating System for Cationic Polymerization of Epoxides. *Macromol. Chem. Phys.* **217**, 1169–1173 (2016).
 85. Lecomère, M., Allonas, X., Marechal, D. & Criqui, A. Dual-cure Photo-thermal Initiating System for Cationic Polymerization of Epoxy under LED Visible Light. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **30**, 399–404 (2017).
 86. Knaack, P., Klikovits, N., Tran, A. D., Bomze, D. & Liska, R. Radical induced cationic frontal polymerization in thin layers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **57**, 1155–1159 (2019).
 87. Mariani, A., Bidali, S., Fiori, S., Sangermano, M., Malucelli, G., Bongiovanni, R. & Priola, A. UV-ignited frontal polymerization of an epoxy resin. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **42**, 2066–2072 (2004).
 88. Bomze, D., Knaack, P. & Liska, R. Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C-C labile compounds. *Polym. Chem.* **6**, 8161–8167 (2015).
 89. Yagci, Y. & Reetz, I. Externally stimulated initiator systems for cationic polymerization. *Science (80-.)*. **23**, 1485–1538 (1998).
 90. Bomze, D., Knaack, P., Koch, T., Jin, H. & Liska, R. Radical induced cationic frontal

- polymerization as a versatile tool for epoxy curing and composite production. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **54**, 3751–3759 (2016).
91. Sangermano, M. Advances in cationic photopolymerization. *Pure Appl. Chem.* **84**, 2089–2101 (2012).
 92. Messori, M., Toselli, M., Pilati, F. & Tonelli, C. Unsaturated polyester resins modified with poly(ϵ -caprolactone)–perfluoropolyethers block copolymers. *Polymer.* **42**, 09877–09885 (2001).
 93. Kar, S. & Banthia, A. K. Synthesis and evaluation of liquid amine-terminated polybutadiene rubber and its role in epoxy toughening. *J. Appl. Polym. Sci.* **96**, 2446–2453 (2005).
 94. Shortall, A. C., Palin, W. M. & Burtscher, P. Refractive Index Mismatch and Monomer Reactivity Influence Composite Curing Depth. *J. Dent. Res.* **87**, 84–88 (2008).
 95. Fujita¹, K. Effect of Base Monomer's Refractive Index on Curing Depth and Polymerization Conversion of Photo-cured Resin Composites. *Dent. Mater. J.* **24**, 403–408 (2005).
 96. Kim, P., Li, C., Riman, R. E. & Watkins, J. Refractive Index Tuning of Hybrid Materials for Highly Transmissive Luminescent Lanthanide Particle-Polymer Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 9038–9047 (2018).
 97. Aloui, F., Lecamp, L., Lebaudy, P. & Burel, F. A numerical tool for studying photopolymerization inside thick composites: Influence of optical properties on the conversion profiles for a silica/TEGDMA-BisGMA formulation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **356**, 418–424 (2018).
 98. Gueniffey, J. & Chaptueil, E. Diffusion. at <http://physique.unice.fr/sem6/2008-2009/PagesWeb/SBM/D_un_point_de_vue_physique...html>
 99. Schulz, H., Burtscher, P. & Mädler, L. Correlating filler transparency with inorganic/polymer composite transparency. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **38**, 2451–2459 (2007).
 100. Naganuma, T. & Kagawa, Y. Effect of particle size on the optically transparent nano meter-order glass particle-dispersed epoxy matrix composites. *Compos. Sci. Technol.* **62**,

- 1187–1189 (2002).
101. Badev, A., Abouliatim, Y., Chartier, T., Lecamp, L., Lebaudy, P., Chaput, C. & Delage, C. Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **222**, 117–122 (2011).
 102. Kudo, S., Nagase, K., Kubo, S., Sugihara, O. & Nakagawa, M. Optically transparent and refractive index-tunable ZrO₂/ photopolymer composites designed for ultraviolet nanoimprinting. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 1–7 (2011).
 103. Zhou, S. & Wu, L. Phase separation and properties of UV-curable polyurethane/zirconia nanocomposite coatings. *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 1170–1181 (2008).
 104. Sangermano, M., Deorsola, F., Fabiani, D., Montanari, G. & Rizza, G. Epoxy-Boehmite Nanocomposites as New Insulating Materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **114**, 2541–2546 (2009).
 105. Esposito Corcione, C., Frigione, M., Maffezzoli, A. & Malucelli, G. Photo - DSC and real time - FT-IR kinetic study of a UV curable epoxy resin containing o-Boehmites. *Eur. Polym. J.* **44**, 2010–2023 (2008).
 106. Sangermano, M., Yagci, Y. & Rizza, G. In Situ Synthesis of Silver–Epoxy Nanocomposites by Photoinduced Electron Transfer and Cationic Polymerization Processes. *Macromolecules* **40**, 8827–8829 (2007).
 107. Vescovo, L., Sangermano, M., Scarazzini, R., Kortaberria, G. & Mondragon, I. In-situ-synthesized silver/epoxy nanocomposites: Electrical characterization by means of dielectric spectroscopy. *Macromol. Chem. Phys.* **211**, 1933–1939 (2010).
 108. Morselli, D., Bondioli, F., Sangermano, M. & Messori, M. Photo-cured epoxy networks reinforced with TiO₂ in-situ generated by means of non-hydrolytic sol-gel process. *Polymer.* **53**, 283–290 (2012).
 109. Hoppe, C. C., Ficek, B. A., Eom, H. S. & Scranton, A. B. Cationic photopolymerization of epoxides containing carbon black nanoparticles. *Polymer.* **51**, 6151–6160 (2010).
 110. Datta, S., Htet, M. & Webster, D. C. Cationic UV-curable conductive composites from exfoliated graphite. *Macromol. Mater. Eng.* **296**, 70–82 (2011).

111. Klikovits, N., Liska, R., D'Anna, A. & Sangermano, M. Successful UV-Induced RICFP of Epoxy-Composites. *Macromol. Chem. Phys.* **218**, 5–8 (2017).
112. Sangermano, M., D'Anna, A., Marro, C., Klikovits, N. & Liska, R. UV-activated frontal polymerization of glass fibre reinforced epoxy composites. *Compos. Part B Eng.* **143**, 168–171 (2018).
113. Birkner, M., Seifert, A. & Spange, S. Radical induced cationic frontal twin polymerization of Si-spiro compound in combination with bisphenol-A-diglycidylether. *Polymer.* **160**, 19–23 (2019).
114. Kagawa, Y., Iba, H., Tanaka, M., Sato, H. & Chang, T. Fabrication and optical/thermal properties of glass particle-epoxy optically transparent composites. *Acta Mater.* **46**, 265–271 (1998).
115. Hoppe, C. E., Galante, M. J., Oyanguren, P. A., Williams, R. J. J., Girard-Reydet, E. & Pascault, J. P. Transparent multiphasic polystyrene/epoxy blends. *Polym. Eng. Sci.* **42**, 2361–2368 (2002).
116. Philipp, M., Müller, U., Gervais, P. C., Wehlack, C., Possart, W., Sanctuary, R., Klee, J. E. & Krüger, J. K. Influence of nanoparticles on the coupling between optical dipoles in epoxy-silica nanocomposites during network formation. *J. Adhes.* **88**, 566–588 (2012).
117. Aloui, F., Lecamp, L., Lebaudy, P. & Burel, F. Photopolymerization of an Epoxy Resin: Conversion and Temperature Dependence of its Refractive Index. *Macromol. Chem. Phys.* **217**, 2063–2067 (2016).
118. Aloui, F., Lecamp, L., Lebaudy, P. & Burel, F. Relationships between refractive index change and light scattering during photopolymerization of acrylic composite formulations. *J. Eur. Ceram. Soc.* **36**, 1805–1809 (2016).



Chapitre 2

ÉTUDE DE LA PHOTOPOLYMÉRISATION DE FORMULATIONS
ÉPOXYDES NON CHARGÉES

Introduction

Nous avons vu dans l'étude bibliographique qu'un des paramètres clés pour obtenir un matériau optiquement transparent est le choix du système destiné à former le photocomposite, et en particulier de la matrice. En effet, l'indice de réfraction de la matrice est dépendant, entre autre, de sa nature et de son degré de conversion. Nous avons également souligné le fait que l'indice de réfraction des résines augmente au cours de leur (photo)polymérisation. C'est pourquoi ce chapitre va être consacré à une caractérisation complète de la réaction de photopolymérisation des résines époxydes sélectionnées dans ce travail.

Le chapitre précédent a également permis de relever que, du fait du développement récent des photogénérateurs de base, la littérature portant sur l'homopolymérisation des époxydes par PAROP est peu abondante comparée à celle portant sur l'homopolymérisation des époxydes par PCROP qui est, au contraire, très riche.¹⁻⁴ Quelques études présentes dans la littérature^{5,6} mentionnent la faisabilité de la réaction d'homopolymérisation des époxydes par PAROP, sans toutefois la caractériser en profondeur. Nous nous sommes donc intéressées de manière plus approfondie à cette réaction en présence de photogénérateur de base (PGB) en vue de la comparer à la réaction d'homopolymérisation des époxydes en présence de photogénérateur d'acide (PGA).

La première partie de ce chapitre sera donc consacrée au choix du système étudié ainsi qu'à la technique d'analyse visant à suivre la réaction de photopolymérisation au cours du temps. Dans une deuxième partie, la réaction de photopolymérisation des époxydes via un mécanisme anionique sera étudiée. Les paramètres régissant son efficacité ainsi que la réactivité des différentes résines seront discutés. La troisième partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude de la photopolymérisation des résines époxydes via un mécanisme cationique. Finalement, dans une quatrième partie, une comparaison de plusieurs aspects de ces deux procédés (réactivité des résines, efficacité du système PI, faisabilité de l'élaboration d'échantillons épais) sera effectuée.

I. Choix du système réactionnel et méthode de suivi de la réaction de photopolymérisation

1. Les résines

Dans cette étude, nous avons choisi de travailler sur quatre résines époxydes commerciales représentatives des deux grandes familles évoquées dans le chapitre bibliographique :

- deux résines bifonctionnelles de type cycloaliphatique : l'UVR6110® (3,4-époxy-cyclohexylméthyl 3,4-époxy-cyclohexanecarboxylate) et l'UVR6128® (bis(3,4-époxy-cyclohexylméthyl) adipate)

- deux résines de type glycidyl éther : le TMPGE (triglycidyl éther triméthylolpropane) trifonctionnel et le DGEBA (diglycidyl éther de bisphénol A) bifonctionnel (Figure 1).

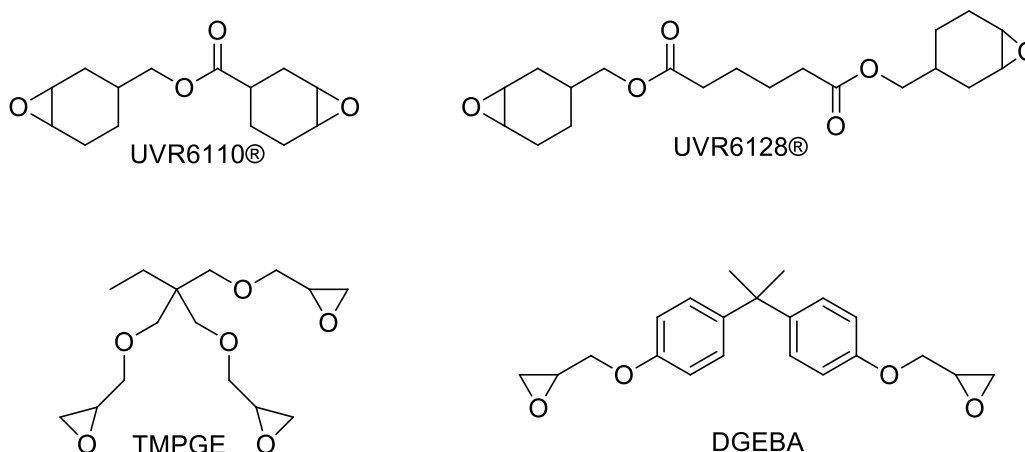


Figure 1 : Structures chimiques des monomères époxydes

Les propriétés physicochimiques de ces résines sont présentées dans le Tableau 1. Les indices de réfraction des résines ont été mesurées à l'aide d'un réfractomètre Arago (annexe 1).

Tableau 1 : Propriétés physicochimiques des différentes résines

Résine	Masse molaire (g/mol)	Viscosité à 25°C (mPa.s)	Densité	Indice de réfraction à 659 nm et 30°C
UVR6110®	252,30	300-450	1,170	1,4957
UVR6128®	366,45	400-750	1,149	1,4830
TMPGE	302,36	120-180	1,157	1,4738
DGEBA	340,41	4000-6000	1,180	1,5678

Nous pouvons remarquer que ces valeurs sont du même ordre de grandeur (1,47-1,49) pour les résines UVR6110®, UVR6128® et TMPGE alors que celle de la résine DGEBA est beaucoup plus élevée (1,57). Ceci s'explique principalement à partir des valeurs de réfraction molaire (R_{LL}) des atomes et groupes chimiques qui constituent les molécules (Tableau 2).

Tableau 2 : Réfraction molaire de différents groupes chimiques⁷

Groupe	R_{LL} (cm ³)
Aliphatique (C-C)	2,418
Carbonyle (C=O)	2,211
Éther (C-O)	1,643
Phényle (C ₆ H ₅)	25,463
Triple liaison (C≡C)	2,398
Double liaison (C=C)	1,733

En effet, de façon générale, l'indice de réfraction d'un milieu dépend de deux paramètres : la masse volumique (ρ) du milieu et la réfraction molaire (R_{LL}) des molécules liées entre elles par l'équation de Lorentz-Lorenz⁸ donnée ci-dessous :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{R_{LL}}{M} \times \rho = \frac{R_{LL}}{V}$$

d'où il ressort que :

$$n = \sqrt{\frac{1 + \frac{2R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}}}$$

avec M la masse molaire et V le volume molaire des molécules.

Le TMPGE a l'indice de réfraction le plus faible puisque cette résine ne comporte que des liaisons covalentes simples de type éther et aliphatique, de faibles valeurs de réfraction molaire comparées aux liaisons covalentes doubles de type carbonyle présentes dans les deux résines cycloaliphatiques. Pour le DGEBA, la présence de deux cycles aromatiques de R_{LL} élevée dans sa structure chimique explique son indice de réfraction plus élevé.

2. Le système photoamorçant

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, la photopolymérisation des époxydes par ouverture de cycle peut être amorcée soit par voie anionique, soit par voie cationique. Nous allons nous intéresser à ces deux procédés.

Concernant la photopolymérisation des époxydes via un mécanisme anionique (PAROP), nous avons choisi comme PGB un sel d'ammonium quaternaire cyclique : le sel de TBD (1,5,7-triazabicyclo [4.4.0]déc-5-ène, Figure 2). Celui-ci est simple à synthétiser à partir d'un mélange de base forte (TBD) et de tétraphényl borate de sodium (NaHBPh₄).⁹ Pour cela, une solution alcoolique de TBD est préparée (10 mmol dans 10 mL de méthanol) et acidifiée par ajout d'acide chlorhydrique à 15 %. Par la suite, une solution saline de NaHBPh₄ (10,5 mmol dans 3 mL de méthanol) est ajoutée. Le précipité formé est filtré, lavé plusieurs fois au méthanol, puis séché sous vide à TA durant une nuit avant utilisation. La structure chimique du PGB a été confirmée par RMN ¹H dans le CD₂Cl₂. Le PGB synthétisé est alors ajouté aux formulations photopolymérisables à hauteur de 0,5 % massique, en combinaison avec le photosensibilisateur ITX (Figure 2), à hauteur de 0,25 % massique (ratio PGB/ITX : 2/1).

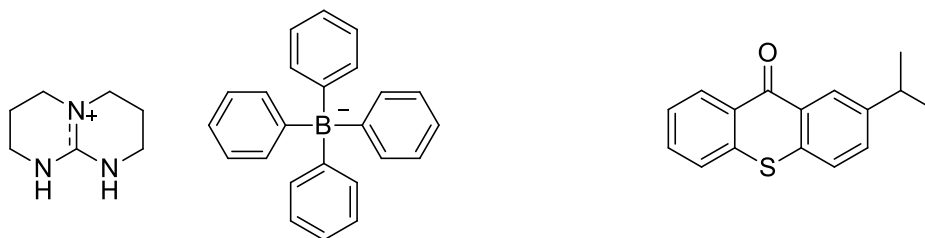


Figure 2 : Structures chimiques du PGB (à gauche) et du photosensibilisateur ITX (à droite)

Pour la photopolymérisation des époxydes via un mécanisme cationique (PCROP), le PGA utilisé est le sel d'iodonium Irgacure 250 ® (i250, Figure 3). L'i250 est en réalité un mélange de (4-méthylphényl)[4-(2-méthylpropyl)phényl] hexafluorophosphate d'iodonium à 75 % en masse dans le carbonate de propylène. Il est ajouté dans chaque formulation à hauteur de 3 % en masse par rapport à la résine époxyde.

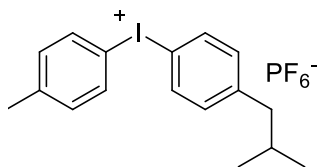


Figure 3 : Structure chimique du sel d'iodonium présent dans l'i250

3. Méthode de suivi de la réaction en temps réel

Les cinétiques de photopolymérisation ont été suivies en temps réel par spectroscopie IRTF (cf annexe 1) en mode ATR à température contrôlée. Les échantillons étalés en couches minces (10-20 μm) sont soumis à un rayonnement polychromatique provenant d'une lampe Hg-Xe (Hamamatsu LC8) dont la valeur d'intensité est mesurée à 254 nm. Par suivi temporel de la disparition du pic époxyde sous UV et intégration de l'aire du pic d'intérêt, il est possible de calculer la conversion en fonctions époxyde en fonction du temps d'irradiation grâce à la formule suivante :

$$\chi(t) = \frac{\frac{A_0^{\text{époxy}}}{A_0^{\text{ref}}} - \frac{A_t^{\text{époxy}}}{A_t^{\text{ref}}}}{\frac{A_0^{\text{époxy}}}{A_0^{\text{ref}}}} \times 100$$

avec $\chi(t)$ la conversion en fonctions époxyde, $A_0^{\text{époxy}}$ l'aire initiale du pic époxyde, A_0^{ref} l'aire initiale du pic de référence, $A_t^{\text{époxy}}$ l'aire du pic époxyde à un instant t et A_t^{ref} l'aire du pic de référence à un instant t.

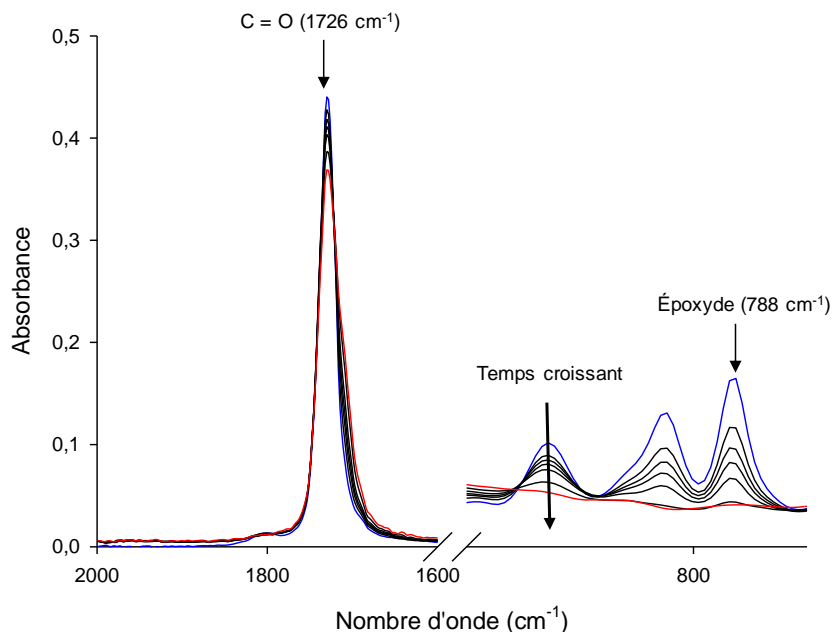


Figure 4 : Évolution de l'aire du pic de la fonction époxyde à 788 cm⁻¹ au fur et à mesure de la photopolymérisation de l'UVR6128®

Le groupement époxyde présentant plusieurs bandes de déformation de la liaison C-O en IR, un choix judicieux des pics d'intérêt a dû être effectué. Ainsi, pour l'UVR6110® et l'UVR6128®, le pic à 788 cm⁻¹ a été suivi par comparaison à un pic de référence à 1726 cm⁻¹ (bande d'élongation de la liaison C=O) (Figure 4). Pour le DGEBA, le pic à 914 cm⁻¹ a été choisi avec comme pic de référence la bande de vibration de la liaison C=C des cycles aromatiques à 1607 cm⁻¹. Enfin, pour le TMPGE, la bande d'absorption suivie est la bande à 909 cm⁻¹ (aucun pic de référence n'a pu être utilisé car l'ensemble du spectre évolue au cours de la réaction). La conversion est dans ce cas simplement calculée par la différence

$$A_0^{\text{époxy}} - A_t^{\text{époxy}} \text{ rapportée à } A_0^{\text{époxy}}.$$

Pour procéder à ce suivi cinétique, une goutte de formulation est déposée sur la cellule de mesure. Dans le cas de la PAROP, la goutte est étalée finement à l'aide d'une lame de verre et l'irradiation est effectuée à l'air libre. Il a en effet été montré que l'oxygène de l'air est favorable à la régénération de la base dans le milieu grâce à la formation d'espèces radicalaires oxygénées capables d'arracher un proton.¹⁰ Dans le cas de la PCROP, un film de polyéthylène est déposé sur la formulation ainsi qu'un disque de quartz (optiquement transparent) afin d'obtenir une surface plane et une épaisseur identique pour chaque analyse. Par souci de reproductibilité, chaque analyse est répétée trois fois.

II. Étude de la PAROP des résines époxydes

1. Préparation des formulations

Il a été mentionné dans la partie bibliographie la mauvaise solubilité des PGB dans les résines époxydes à température ambiante (TA). C'est pourquoi nous avons tout d'abord mené de nombreux essais de solubilisation dans différents solvants (acétone, dichlorométhane et acétonitrile) et différentes conditions de température (TA et étuve à 40 °C). Ces essais ont porté leurs fruits en termes de solubilisation. Cependant, l'évaporation du solvant avant photopolymérisation favorise la recristallisation du PGB dans le milieu au cours du temps et rend la formulation trouble. Par ailleurs, l'évaporation du solvant durant le suivi cinétique rend les résultats difficilement exploitables et pose des problèmes de reproductibilité. Nous avons donc abandonné la voie solvant.

En 2017, Konuray *et al* ont proposé de dissoudre le PGB et l'ITX dans la résine à 110 °C pendant 5 min.¹¹ Nous avons donc suivi cette procédure et optimisé la préparation des formulations. Il s'est avéré qu'une agitation pendant 5 à 10 min à 90 °C juste avant l'analyse IR permet d'obtenir des résultats satisfaisants du point de vue solubilité et reproductibilité des cinétiques.

2. Influence de la température

Il est amplement reconnu que la température est un facteur cinétique pour la plupart des réactions. De plus, dans le cas des systèmes polymères, une augmentation de température permet de diminuer la viscosité du milieu, donc d'augmenter la mobilité des centres actifs dans le réseau en formation, et par conséquent la vitesse de photopolymérisation.

Dans un premier temps, nous avons comparé le comportement des deux familles de résines via un mécanisme d'AROP. Pour ce faire, les formulations ont été préparées comme exposé précédemment (5-10 minutes à 90°C) et irradiées durant 2 heures à une température comprise entre 40 et 80°C sous un rayonnement polychromatique d'une intensité de 63 mW/cm² à 254 nm.

Nous présentons ici les cinétiques de conversion obtenues pour l'UVR6128® (Figure 5) et le TMPGE (Figure 6). L'UVR6110® s'étant révélé avoir un comportement similaire à son homologue UVR6128®, tout comme le DGEBA se rapprochant du TMPGE en termes de comportement cinétique, les résultats correspondants sont présentés en Figure 1 et Figure 2 de l'annexe 2. Il est à noter que, pour le TMPGE et le DGEBA, il n'a pas été possible de travailler en-dessous de 60 °C en raison de la re-précipitation du PGB dans ces résines à trop basse température.

Logiquement, plus la température de travail est élevée, plus la cinétique de photopolymérisation est élevée. Une conversion totale en fonctions époxyde est observée à haute température (80-90 °C) pour les deux résines tout comme pour l'UVR6110® (cf Figure 1 annexe 2). Le DGEBA présente en revanche des conversions nettement inférieures (seulement 30% au bout de 2h à 60°C, cf Figure 2 annexe 2) en raison du phénomène de gélification du milieu au cours de la réticulation.

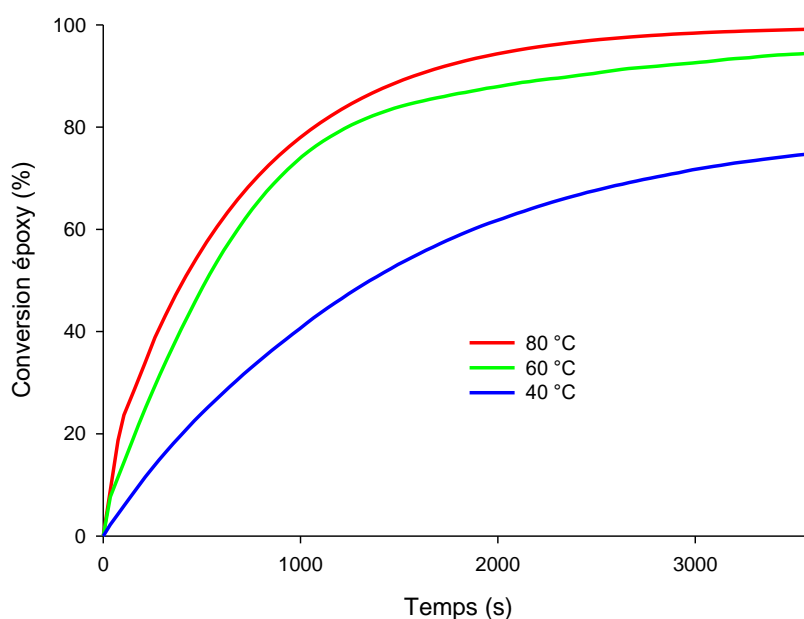


Figure 5 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes de la résine UVR6128® en présence de PGB pour différentes températures de réaction et $I_0 = 63 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

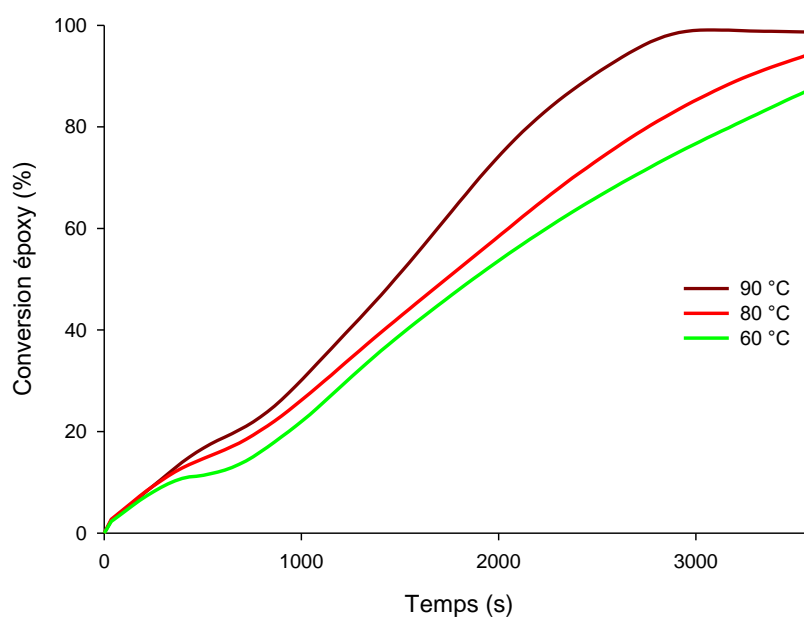


Figure 6 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes du TMPGE en présence de PGB pour différentes températures de réaction et $I_0 = 63 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

L'allure des courbes cinétiques, quant à elle, mérite d'être discutée. Dans le cas de l'UVR6128® (et de l'UVR6110®, cf Figure 3 annexe 2), les courbes présentent une allure classique avec une croissance monotone de la vitesse en début de réaction puis un infléchissement lorsque la conversion des fonctions époxy devient élevée en raison de la diminution de mobilité et de concentration des groupes fonctionnels. En revanche, nous pouvons remarquer que les cinétiques du TMPGE ont des profils complètement différents (ceci est moins marqué dans le cas de DGEBA, vraisemblablement en raison des cinétiques de réaction plus lentes, cf Figure 4 annexe 2). Un suivi de l'évolution du pH du milieu suite à la libération de la base sous UV a permis à Li *et al*¹² de montrer que cette libération n'est pas instantanée et demande jusqu'à 10 min d'irradiation, à une intensité de 132 mW/cm^2 à 405 nm, pour atteindre un pH maximum. Il est donc possible que les époxydes cycloaliphatiques commencent à polymériser même si la concentration de la base dans le milieu n'est pas optimale, alors que dans le cas du TMPGE (glycidyl éther, donc moins réactif), une concentration minimale de base est nécessaire pour amorcer la réaction en début de photopolymérisation. Une fois celle-ci atteinte, la courbe présente une allure de cinétique classique mais lente.

Il apparaît également que la résine cycloaliphatique est plus réactive que la résine de type glycidyl éther (Figure 7). Ceci pourrait s'expliquer par la stabilité de l'ion alcoolate formé. Dans le cas de l'UVR6128®, l'ion alcoolate est déstabilisé par l'effet inductif donneur du cycle hexane portant la fonction époxyde, rendant ce dernier plus réactif,¹³ tandis que, dans le cas du TMPGE, l'ion alcoolate est stabilisé par l'effet inductif attracteur de l'éther situé à proximité et, par conséquent, est moins réactif.

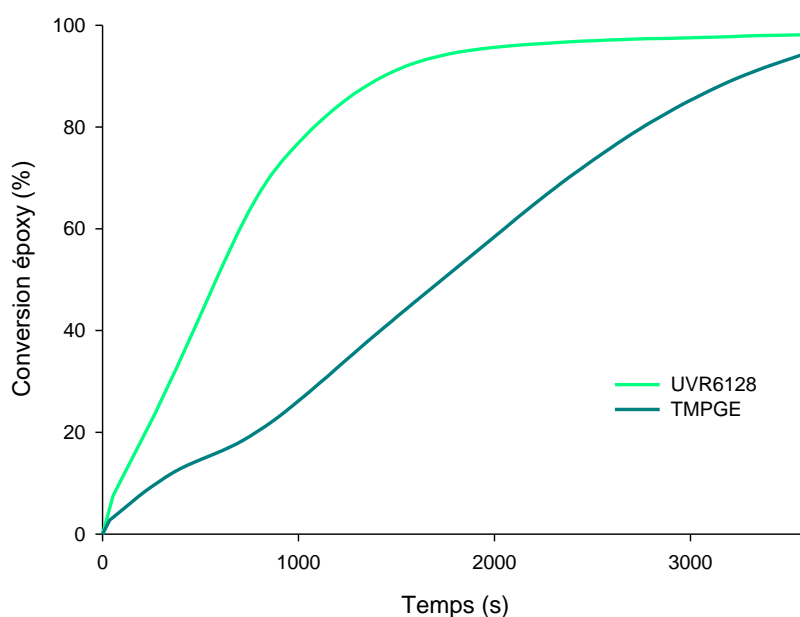


Figure 7 : Comparaison des cinétiques de conversion des époxydes du TMPGE et de l'UVR6128® en présence de PGB à T = 80°C et I₀ = 63 mW/cm² à 254 nm

3. Influence de l'intensité d'irradiation

Nous nous sommes ensuite intéressées à l'effet de l'intensité du rayonnement sur les cinétiques de photopolymérisation et à l'allure des courbes. Pour ce faire, à température égale (60 °C), l'intensité du rayonnement lumineux a été variée de 3 à 63 mW/cm² à 254 nm. Les cinétiques obtenues sont présentées sur la Figure 8 pour l'UVR6128® et la Figure 9 pour le TMPGE. Les résultats concernant le DGEBA sont présentés en Figure 5 annexe 2.

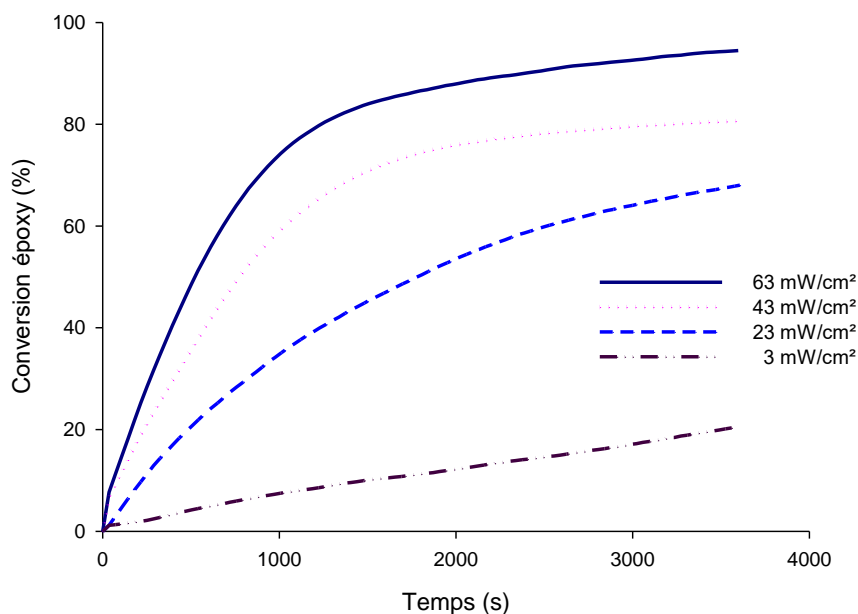


Figure 8 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes de l'UVR6128® en présence de PGB pour différentes intensités d'irradiation et T = 60 °C

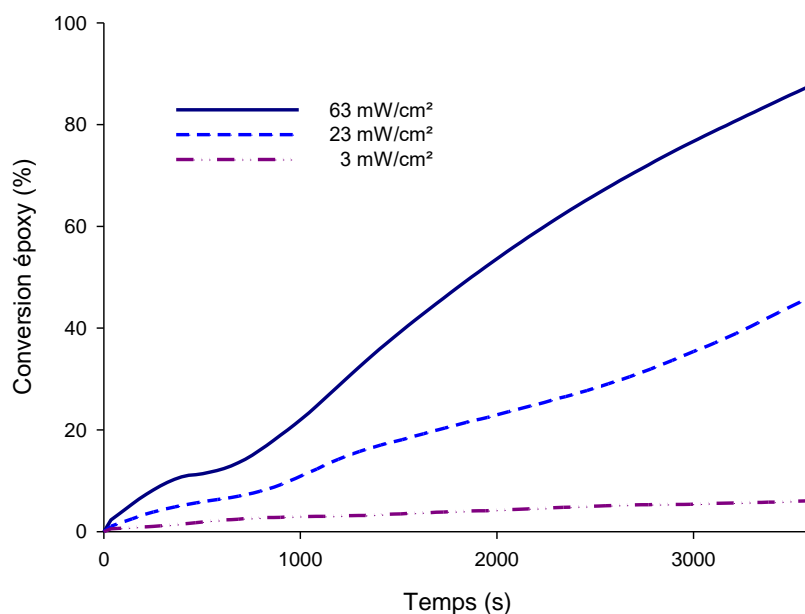


Figure 9 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes du TMPGE en présence de PGB pour différentes intensités d'irradiation et T = 60 °C

Ici encore, et comme attendu, une augmentation de l'intensité du rayonnement accélère la vitesse de la réaction (Figure 8 et Figure 9). Nous pouvons également remarquer que la rupture de pente observée sur les courbes cinétiques du TMPGE a lieu de plus en plus tôt lorsque l'intensité du rayonnement augmente. Ceci semble logique puisque plus l'intensité du

rayonnement est importante, plus la libération de la base dans le milieu est rapide et conséquente. L'allure des courbes cinétiques de l'UVR6128® est plus classique, encore une fois, possiblement à cause de l'instabilité des ions alcoolates formés plus enclins à réagir rapidement avec un autre monomère.

4. Influence du temps d'irradiation

Nous avons également fait varier le temps d'irradiation de 10 minutes à une irradiation continue, soit 120 minutes. La Figure 10 présente les résultats obtenus sur la résine UVR6128® à 40 °C et une intensité de 63 mW/cm² à 254 nm.

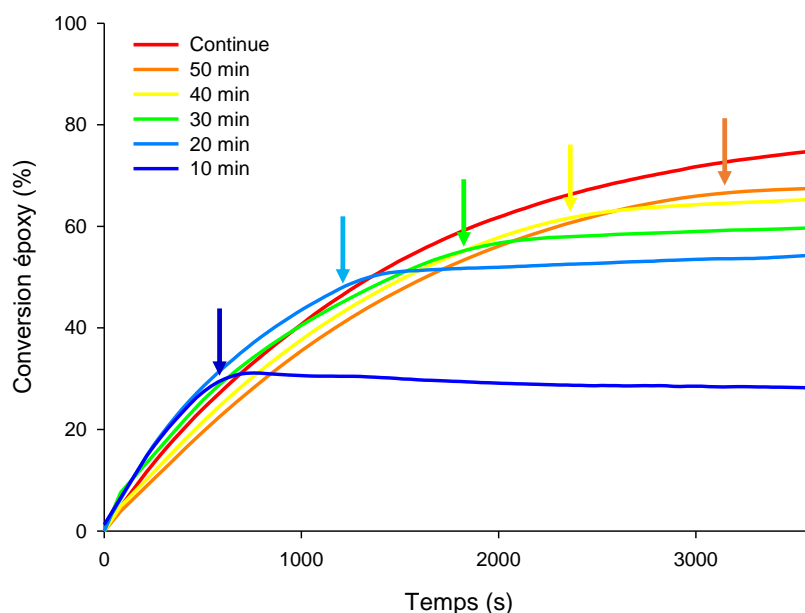


Figure 10 : Courbes cinétiques de l'UVR6128® en fonction de la durée d'irradiation pour T = 40 °C et I₀ = 63 mW/cm² à 254 nm l'arrêt de l'irradiation est matérialisé par les flèches

L'arrêt de l'irradiation (représenté par les flèches verticales) est clairement repérable sur les courbes cinétiques. En effet, la réaction stagne au plateau de conversion atteint lors de l'irradiation. De ce fait, plus le temps d'irradiation est long, plus la conversion finale en fonctions époxydes est élevée.

Par ailleurs, la conversion augmente peu après arrêt de l'irradiation (Tableau 3), indiquant une très faible post-polymérisation. De plus, plus le temps d'irradiation est long, plus le gain de conversion en fin de réaction est faible. Ceci paraît logique puisque, plus l'irradiation est

longue, plus la quantité de base générée dans le milieu est importante et, par conséquent, plus la conversion en fonctions époxydes est importante. C'est pourquoi, de façon générale, le système se montre bien plus efficace lors d'une irradiation continue.

Tableau 3 : Gain de conversion après arrêt de l'irradiation de l'UVR6128®

Temps d'irradiation (min)	Conversion après arrêt de l'irradiation (%)	Conversion finale (%)	Gain de conversion par post-polymérisation (%)
10	28	28	0
20	47	54	7
30	55	61	6
40	60	65	5
50	67	70	3
120	74	74	0

Nous avons ensuite vérifié la faisabilité de la poursuite de la réaction après réexposition aux UV. Ainsi, l'échantillon a été irradié 20 minutes, laissé sans UV 1h30, puis irradié à nouveau 1h30 (Figure 11).

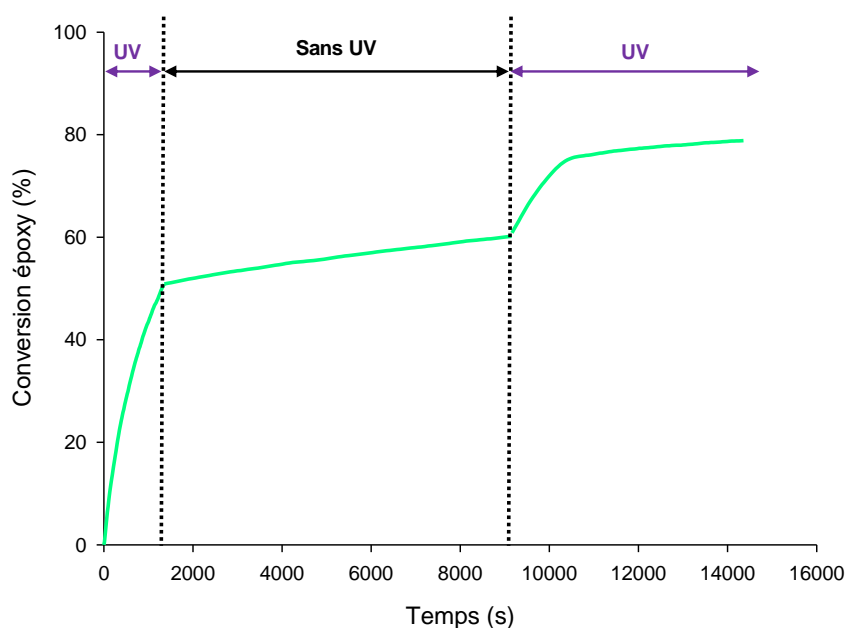


Figure 11 : Profil cinétique de photopolymérisation de la résine UVR6128® en présence de PGB avec et sans UV – T = 40°C et I₀ = 63 mW/cm² à 254 nm

Entre les deux périodes d'irradiation, la conversion en fonctions époxydes a augmenté d'environ 10 %. La réexposition aux UV se traduit par une poursuite de la réaction avec une cinétique similaire à celle d'une irradiation continue. Ce résultat confirme que la totalité du

PGB n'a pas été consommée et qu'il est toujours présent dans le milieu et activable sous UV. La réaction est purement photolatente : elle peut être stoppée à un instant t et être terminée ultérieurement sous stimulus lumineux. De façon générale, il a été montré que le temps pour consommer la totalité du sel sous UV est extrêmement long et que la quantité de base libérée par le sel dans le milieu est donc bien plus faible que celle initialement introduite dans la formulation.¹⁴

5. Influence de la composition de la formulation (thiol-époxy)

Afin de pouvoir moduler l'indice de réfraction de la matrice époxy, nous avons décidé d'incorporer à chaque résine époxy un tétrathiol, le pentaérythritol tétrakis (3-mercaptopropionate) (ou PETMP – indice de réfraction $n = 1,5027$ à 659 nm) (Figure 12). En effet, il a été montré que l'indice de réfraction d'un mélange binaire est la somme des indices de chaque composant pondéré par sa fraction volumique ou massique.¹⁵

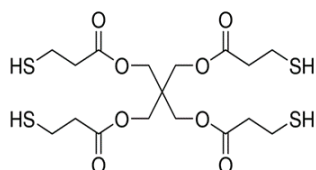


Figure 12 : Structure chimique du PETMP

Par ailleurs, les PGB peuvent amorcer, sous UV, la réaction thiol-époxy comme le montre le schéma de la réaction Figure 13.

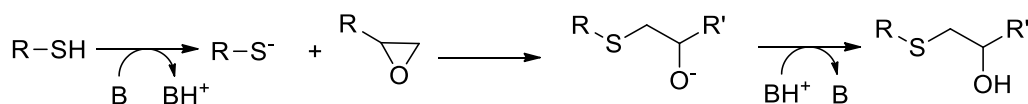


Figure 13 : Mécanisme de la réaction thiol-époxyde sous UV¹¹

Enfin, l'incorporation de thiol dans la matrice peut être intéressante pour augmenter la souplesse de la matrice et offrir ainsi la possibilité d'obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques modulables en vue d'une amélioration de l'interface matrice / charges.

Dans cette optique, nous avons mélangé le PETMP avec les trois résines époxydes liquides dans différentes proportions massiques. En effet, la viscosité élevée du DGEBA impose de faire les

mesures d'indice de réfraction à haute température ($> 70\text{ }^{\circ}\text{C}$), ce qui n'a pas été possible sur le réfractomètre Arago (annexe 1).

L'indice de réfraction du PETMP étant plus élevé que celui des résines époxydes, plus la proportion de thiol est élevée dans la formulation, plus l'indice de réfraction de la formulation est élevé, comme le montre la Figure 14. Il est à noter qu'il existe une relation linéaire entre l'indice de réfraction de la matrice et sa composition massique.

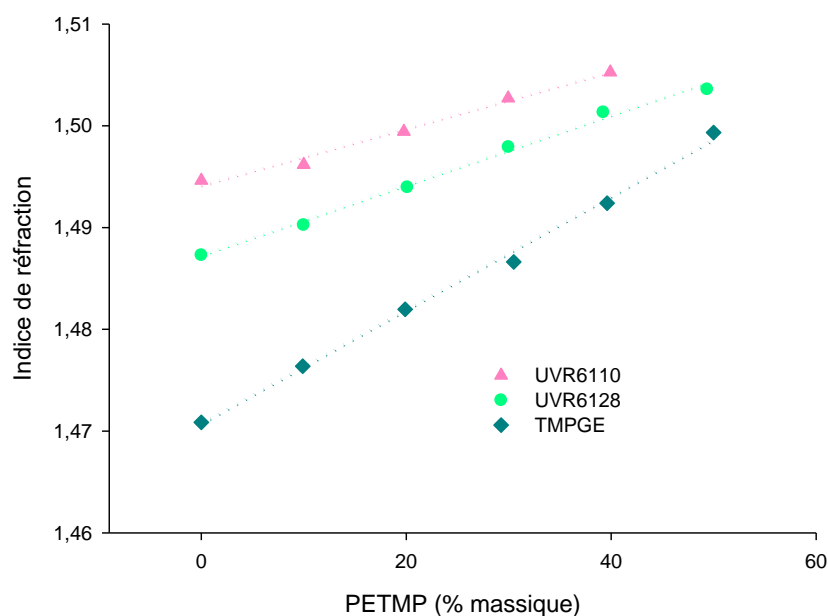


Figure 14 : Évolution de l'indice de réfraction des formulations thiol-époxy en fonction de la teneur massique en PETMP

Les cinétiques de réaction thiol-époxy ont ensuite été étudiées sur des formulations à la stoechiométrie en fonctions (soit 60% massique pour le TMPGE et 33 % massique pour l'UVR6128®). 0,5 % massique de PGB par rapport à la masse totale de formulation ont également été ajoutés. L'irradiation a été effectuée à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 minutes sous des intensités lumineuses de 53 mW/cm^2 (Figure 15) et 83 mW/cm^2 (Figure 16) à 254 nm . La disparition du pic d'élongation de la liaison S-H de la fonction thiol (2576 cm^{-1}) n'a pu être suivie quantitativement car la hauteur du pic est très faible. Il est seulement possible d'affirmer qu'il disparaît complètement au cours de la réaction.

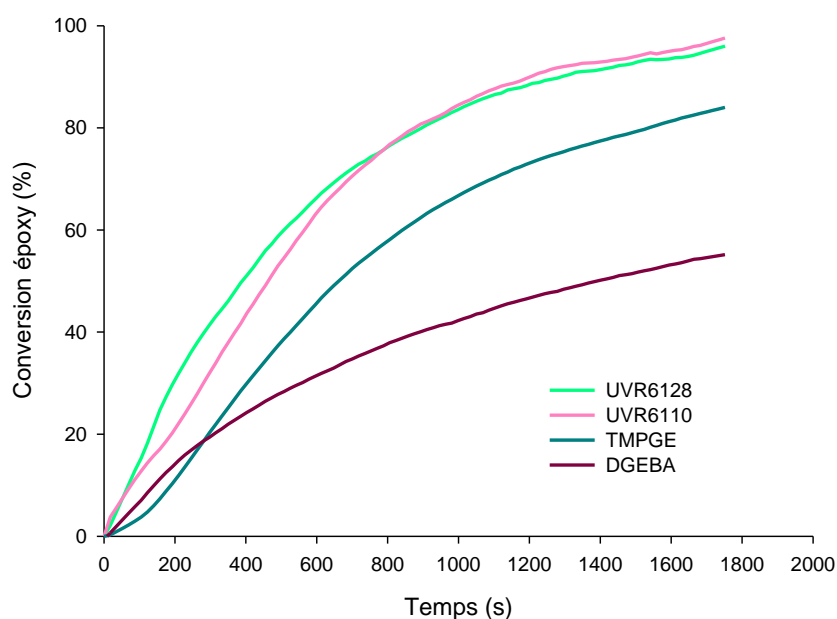


Figure 15 : Courbes cinétiques de photopolymérisation de formulations thiol/époxy (1:1) en présence de PGB à $T = 30\text{ °C}$ et $I_0 = 53\text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

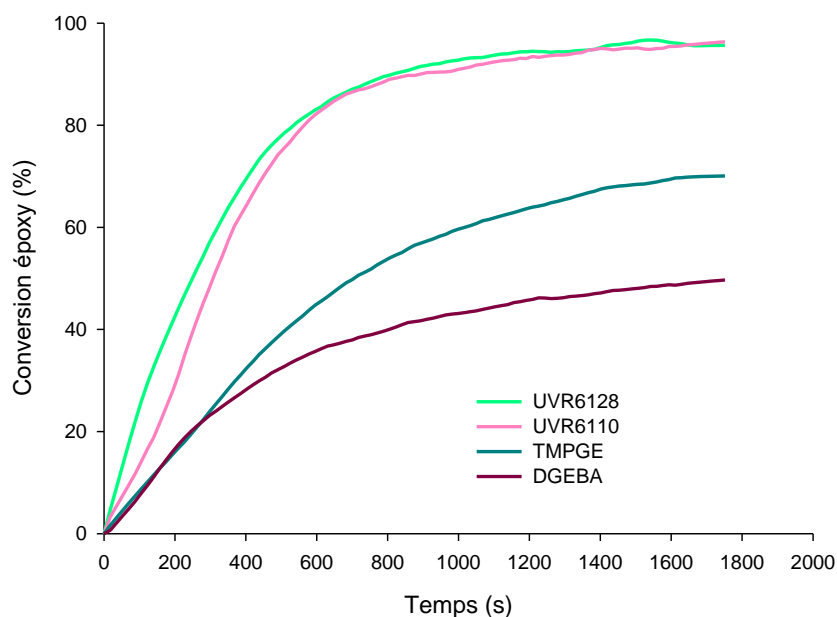


Figure 16 : Courbes cinétiques de photopolymérisation de formulations thiol/époxy (1:1) en présence de PGB à $T = 30\text{ °C}$ et $I_0 = 83\text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

Les résultats montrent des courbes cinétiques aux allures classiques, l'étape attribuée au relargage de la base n'étant plus visible sur les cinétiques des époxy glycidyl éther. Ceci peut s'expliquer par le fait que, quelle que soit la résine époxy impliquée, la base réagit préférentiellement sur le thiol formant l'ion thiolate qui amorce ensuite l'ouverture du cycle

époxy (Figure 13). Nous pouvons par ailleurs noter une vitesse de réaction initiale toujours plus faible pour les résines époxy glycidyl éther comparée aux résines époxydes cycloaliphatiques.

Nous pouvons également relever que, dans le cas des résines époxy cycloaliphatiques, la conversion maximale de 100 % est quasiment systématiquement atteinte, aussi bien à 53 mW/cm² qu'à 83 mW/cm² (Figure 17). En revanche, pour le TMPGE et le DGEBA, les cinétiques de réaction restent plus lentes, avec une conversion finale jusqu'à deux fois moins élevée pour le DGEBA. Dans ce cas, l'augmentation de l'intensité d'irradiation (dans cette plage de valeurs) n'a pas d'impact majeur sur la conversion finale .

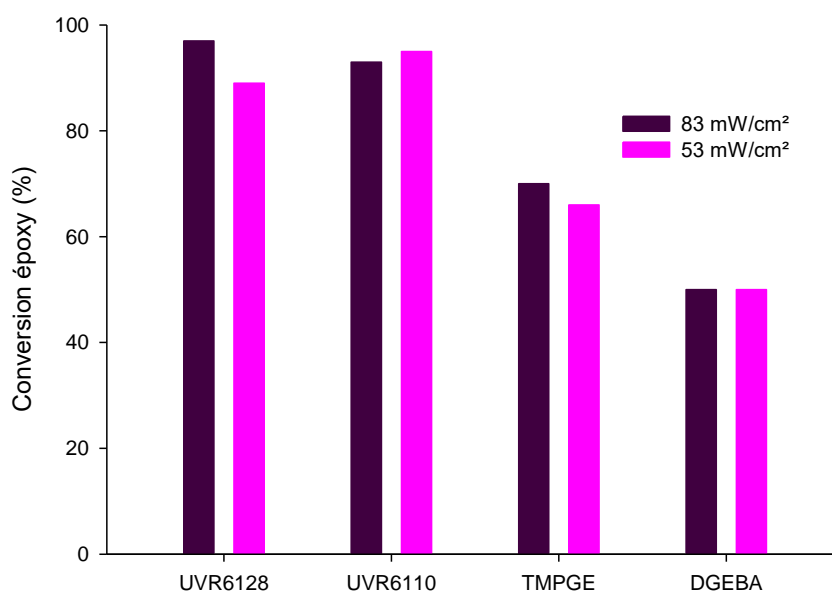


Figure 17 : Conversions finales en fonction de l'époxyde des différentes résines photopolymérisées en présence de PETMP à 30 °C pendant 30 minutes

Enfin, nous avons comparé les cinétiques de photopolymérisation des résines époxydes en présence et en absence de PETMP (Figure 18). Nous pouvons noter que, quelle que soit la résine considérée, la cinétique thiol-époxy est plus rapide et atteint une conversion finale plus importante alors qu'elle est effectuée dans des conditions de réaction plus douces : 53 mW/cm² à 30 °C contre 63 mW/cm² à 80 °C pour l'homopolymérisation, et une quantité de PGB plus faible. La réaction thiol-époxy est donc plus rapide à amorcer sous UV que l'homopolymérisation des époxydes qui nécessite de plus hautes températures et intensités lumineuses ainsi qu'une quantité plus importante de PGB pour se montrer aussi efficace. Ceci peut s'expliquer par la grande nucléophilie de l'ion thiolate par rapport à l'ion alkoxyde.¹⁶

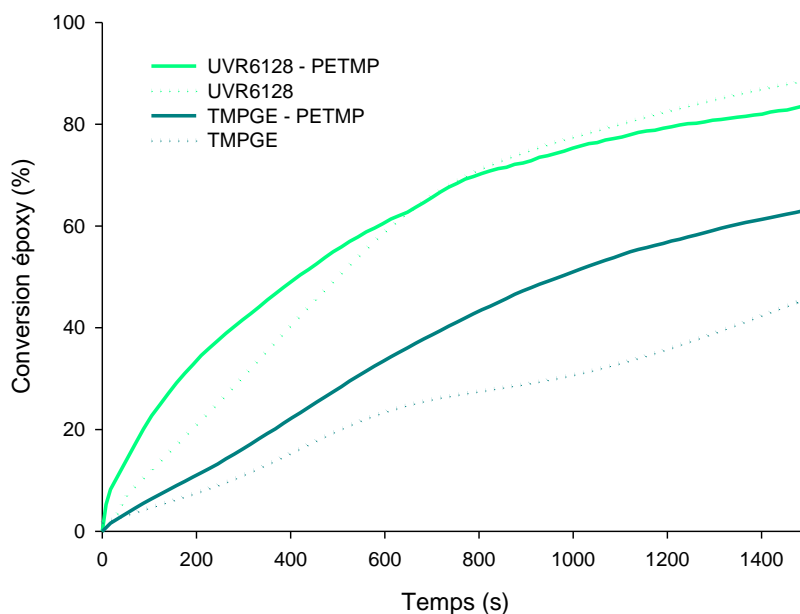


Figure 18 : Comparaison des cinétiques de conversion des fonctions époxydes des résines TMPGE et UVR6128® en présence ou absence de thiol

III. Étude de la PCROP des résines époxydes

La PCROP des résines époxydes ayant été largement étudiée dans la littérature, nous ne présenterons ici qu'une étude succincte en vue de la comparaison ultérieure à la PAROP.

1. Influence de la température et de l'intensité d'irradiation

La photopolymérisation des quatre résines époxydes en présence d'Irgacure 250 a été étudiée pour différentes températures et intensités d'irradiation. Un exemple de l'effet de la température sur la cinétique de photopolymérisation du TMPGE est illustré Figure 19. L'effet de l'intensité du rayonnement est illustré sur l'UVR6128® (Figure 20). Les autres résultats sont présentés en Figures 6 à 10 de l'annexe 2.

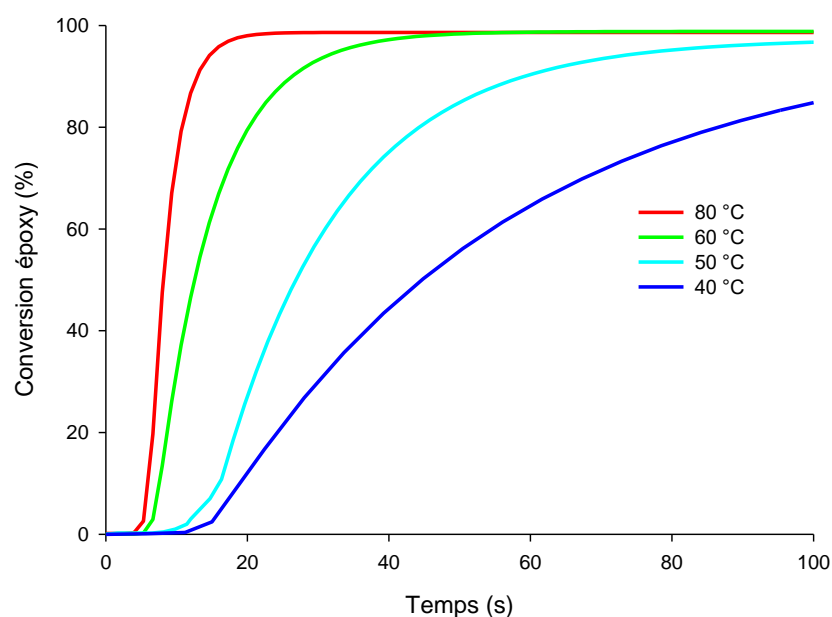


Figure 19 : Influence de la température sur les cinétiques de conversion de la résine TMPGE en présence d'i250 et pour $I_0 = 43 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

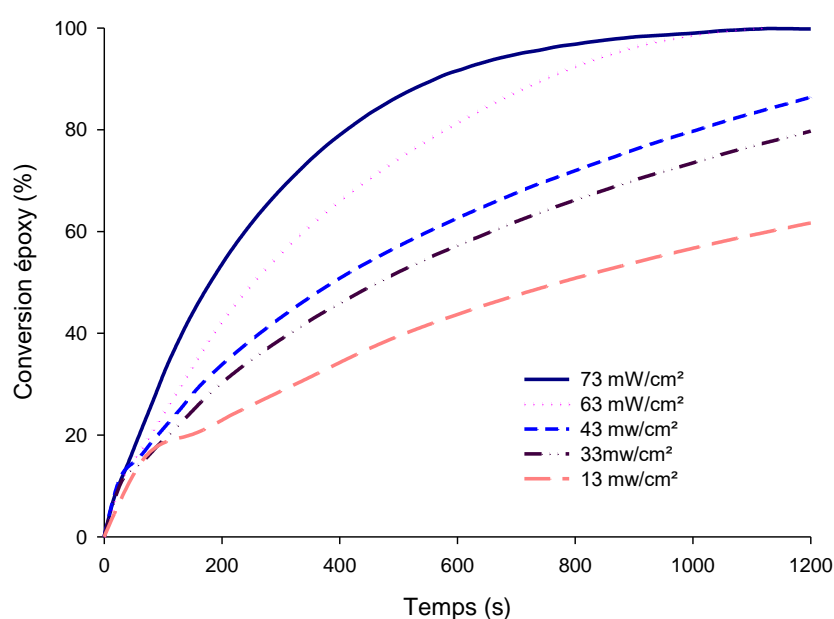


Figure 20 : Influence de l'intensité d'irradiation sur les cinétiques de conversion de la résine UVR6128® en présence d'i250 pour $T = 40 \text{ °C}$

Comme attendu, les résultats montrent qu'une augmentation de la température de photopolymérisation et de l'intensité lumineuse engendre une accélération de la vitesse de réaction. Les courbes de la Figure 20 montrent que la cinétique est rapide en début de réaction

puis diminue lorsque le maximum de conversion approche en raison de la diminution de la mobilité et de la concentration des espèces réactives.¹⁷

Il est intéressant de noter qu'entre les deux types d'époxydes, l'allure des courbes de conversion en fonction du temps n'est pas la même : la photopolymérisation du TMPGE a lieu après un temps de latence. De plus, plus la température de réaction est faible, plus ce temps de latence est long. Bulut *et al* ont étudié en profondeur cette différence de comportement.¹⁸ La différence de réactivité des deux types d'époxydes a été attribuée à la différence de structure chimique de ces espèces et notamment, à la structure des ions oxonium générés sous UV. En effet, ils ont souligné que, dans le cas de monomères cycloaliphatiques, l'ion oxonium généré sous UV lors de l'étape d'amorçage est très instable (Figure 21 étape 2). Par conséquent, il est rapidement engagé dans une réaction avec un autre monomère. L'exothermie résultant de cette réaction favorise ensuite la propagation de la réaction aux autres monomères et, par conséquent, la polymérisation. Dans le cas des monomères de type glycidyl éther, les auteurs expliquent que l'ion oxonium produit est stabilisé par l'atome d'oxygène de la fonction éther situé à proximité. L'acide formé ne réagit donc pas immédiatement avec le monomère. En revanche, les auteurs mentionnent que les sels d'iodonium ayant un rendement quantique élevé (0,5-0,8), une grande quantité d'acide est produite pendant la période d'induction. Ce phénomène explique pourquoi la polymérisation démarre brutalement après cette période et se termine également extrêmement rapidement.

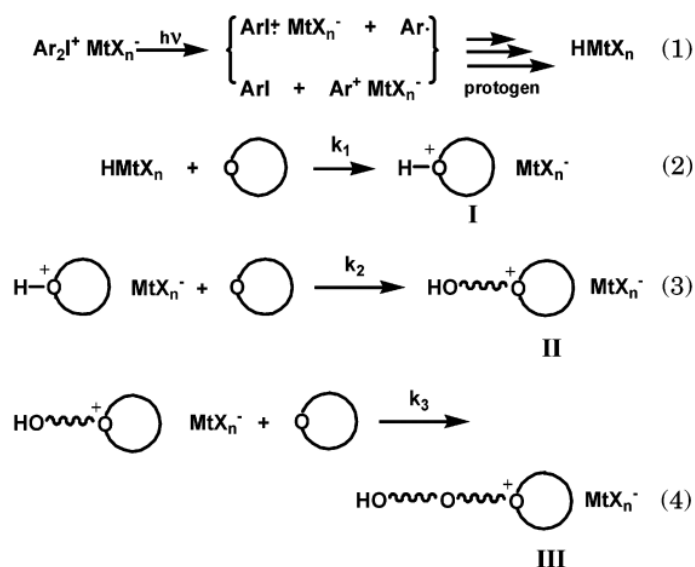


Figure 21 : Mécanisme de photopolymérisation des cycles oxyranes¹⁸

Enfin, comme nous l'avons déjà mentionné, plus la température est élevée, plus les espèces actives sont mobiles dans le milieu et plus l'énergie d'activation, nécessaire aux différentes transitions thermodynamiques,¹⁸ est faible. Ceci explique la diminution du temps d'induction avec l'augmentation de la température pour les époxy glycidyl éther.

Nous pouvons également constater que le temps nécessaire pour atteindre la conversion maximale en fonction de l'intensité de travail suit une courbe logarithmique, comme illustré Figure 22.

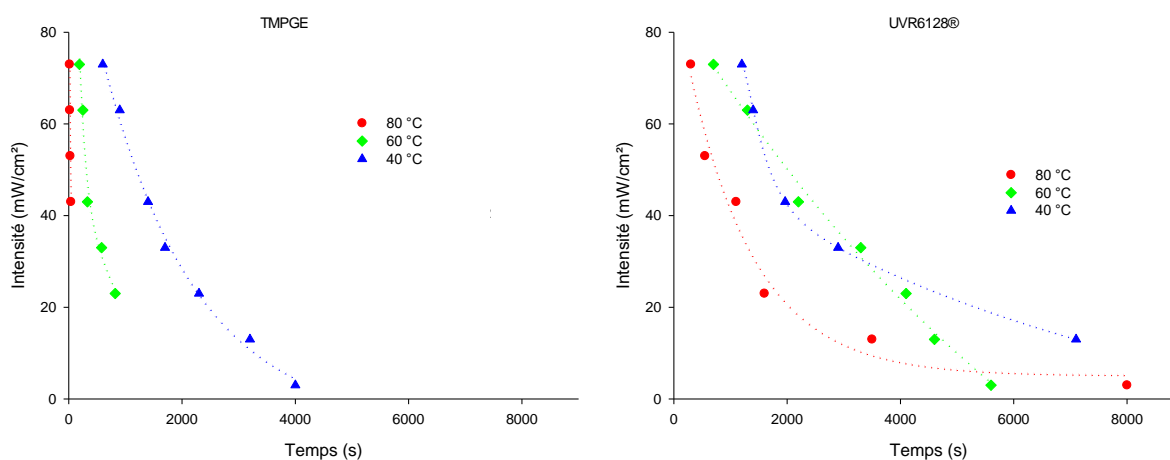


Figure 22 : Temps nécessaire pour atteindre la conversion maximale en fonctions époxy en fonction de l'intensité lumineuse à température constante pour le TMPGE et l'UVR6128® contenant 3% d'i250 à

2. Influence du temps d'irradiation

La post-polymérisation des époxydes, après arrêt de l'irradiation, est connue dans le cas de la CROP.^{3,4,19,20} C'est pourquoi nous avons voulu caractériser cet aspect particulier de la réaction dans nos conditions d'irradiation. Les résultats concernant la résine UVR6128® à une température de 40 °C et une intensité de 63 mW/cm² à 254 nm sont présentés ci-dessous.

Les résultats Figure 23 mettent clairement en évidence le phénomène de post-polymérisation. En effet, quelle que soit la durée d'irradiation, une conversion maximale de 100 % est atteinte en une dizaine de minutes. Seule la cinétique est influencée par le temps d'irradiation : plus celui-ci est long, plus la cinétique de la réaction est rapide. Les différences de profils cinétiques selon le temps d'irradiation sont toutefois relativement faibles.

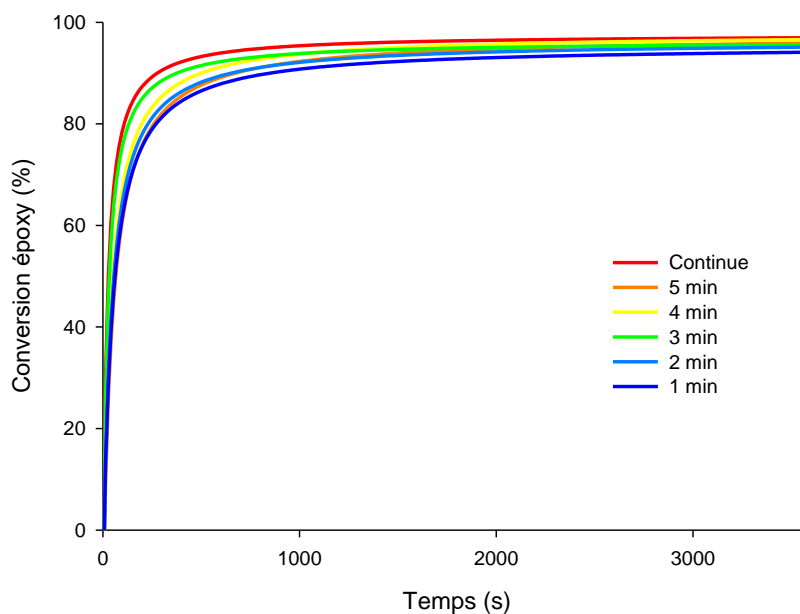


Figure 23 : Influence du temps d'irradiation sur la conversion en fonctions époxydes de la résine UVR6128® à $T = 40\text{ °C}$ et $I_0 = 63\text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

IV. Comparaison de la PCROP et de la PAROP

La littérature ne fait pas clairement état d'une comparaison entre les mécanismes anionique et cationique de l'ouverture des cycles époxydes par voie photochimique, si ce n'est que, comme cela a été illustré précédemment, à conditions d'irradiation identiques, la PCROP est beaucoup plus rapide que la PAROP. Il nous a donc semblé intéressant d'effectuer cette comparaison sur plusieurs points.

1. Allure des spectres IR

Le suivi cinétique de la réaction de la photopolymérisation de la résine TMPGE par spectroscopie RT-FTIR a révélé une différence notable entre la PAROP et la PCROP. En effet, nous avons observé l'apparition progressive d'un pic caractéristique d'une fonction carbonyle à 1720 cm^{-1} par PAROP (Figure 24), ce qui n'est pas le cas lors de la PCROP.

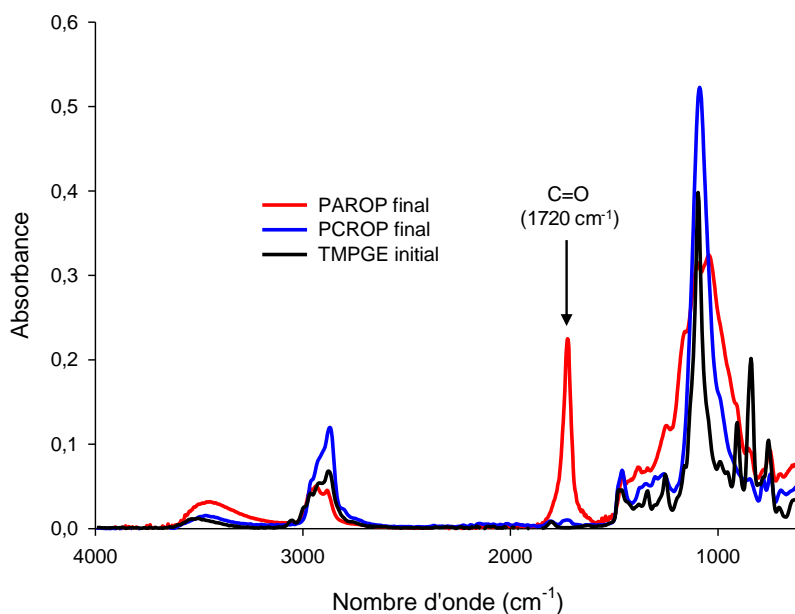


Figure 24 : Allure des spectres IR finaux du TMPGE en fonction du mécanisme de photopolymérisation mis en jeu

L'apparition de ce pic n'étant observée pour aucune autre résine, nous en avons déduit qu'elle résultait d'une spécificité propre au TMPGE. Une analyse de la résine par spectrométrie de masse réalisée lors d'une étude précédente au sein de notre groupe²¹ a montré que le TMPGE, commercialement disponible, est un mélange de plusieurs molécules de structures différentes dont certaines comportent des groupements hydroxyles en position β (Figure 25).

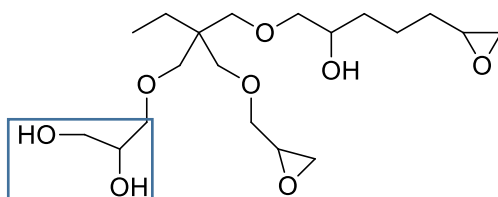


Figure 25 : Exemple de structure chimique pouvant être présente dans le TMPGE

L'apparition du pic carbonyle pourrait être attribuée à la présence de ces fonctions alcool. En effet, en présence de ce type de structure, il est possible que le TBD, généré sous UV, arrache le proton du carbone de l'alcool secondaire, entraînant l'élimination d'une molécule d'eau. Un groupement énol pourrait alors être formé, conduisant par déplacement de l'équilibre céto-énolique, à la formation d'une fonction cétone comme illustré Figure 26.

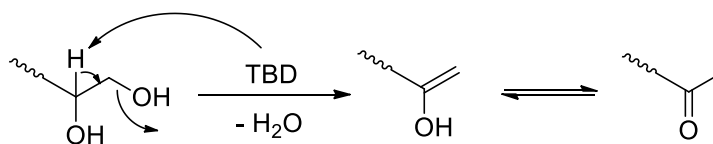


Figure 26 : Mécanisme de formation d'une cétone au cours de la PAROP du TMPGE

2. Ordre de réactivité des résines

Les expériences précédemment réalisées et présentées permettent de comparer la réactivité des quatre résines étudiées selon la nature du mécanisme de polymérisation mis en jeu, anionique ou cationique. Dans des conditions de réaction identiques (60 °C et 63 mW/cm²), les résultats présentés Figure 27 et Figure 28 montrent que l'ordre de réactivité des résines est le suivant :

- UVR6128® > UVR6110® > TMPGE > DGEBA pour le mécanisme anionique
- TMPGE > DGEBA > UVR6128® > UVR6110® pour le mécanisme cationique.

De façon générale, les fonctions époxydes portées par un cycle aliphatique sont plus réactives que les époxydes en bout de chaîne aliphatique (de type glycidyl éther).^{2,22} Ceci est cohérent avec ce qui est observé en PAROP. Plus particulièrement, l'UVR6128® est plus réactif que l'UVR6110®. En effet, la chaîne aliphatique plus longue de l'UVR6128® apporte plus de flexibilité²³ au milieu, par conséquent plus de mobilité aux groupements fonctionnels. La même explication peut être transposée à la différence de réactivité entre le TMPGE et le DGEBA : le TMPGE est trifonctionnel et composé uniquement de chaînes aliphatiques (comportant des fonctions éther), alors que le DGEBA est bifonctionnel avec une structure plus rigide puisqu'il possède deux cycles aromatiques.

En PCROP, les cinétiques de photopolymérisation sont plus rapides dans le cas des résines glycidyl éther. Cette inversion de réactivité s'explique par la présence de groupements ester à proximité des époxydes dans le cas des résines époxy cycloaliphatiques, ce qui favorise une réaction intramoléculaire conduisant à la formation d'ions dialkoxycarbenium cycliques (Figure 19 chapitre 1) peu réactifs par PCROP.² Au sein d'une même famille, l'ordre de réactivité reste identique à celui observé en PAROP.

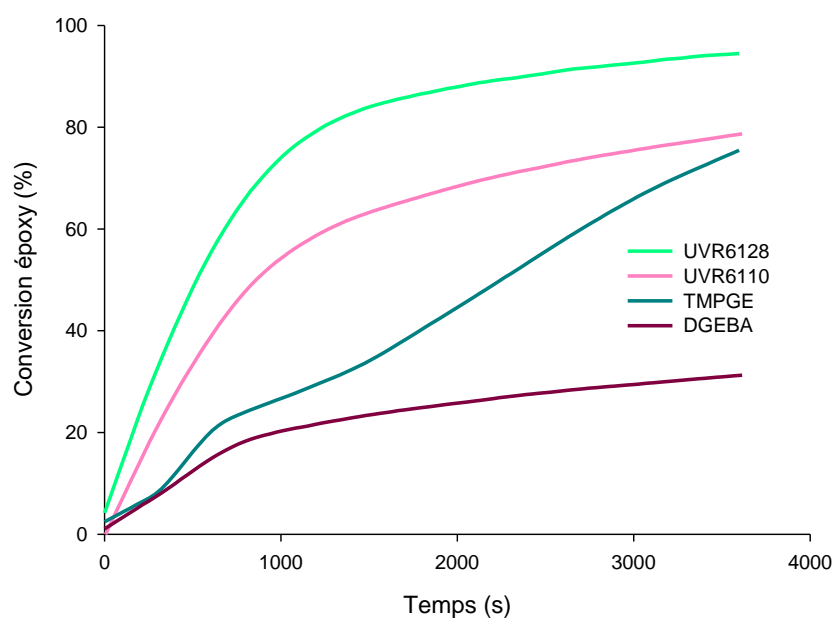


Figure 27 : Comparaison des cinétiques de conversion en fonctions époxydes des différentes résines photopolymérisées par voie anionique à $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $I_0 = 63\text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

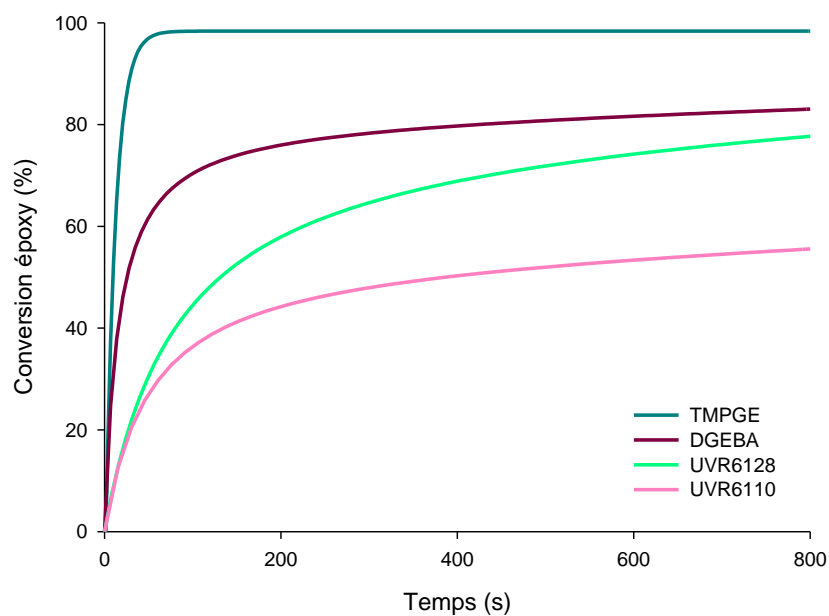


Figure 28 : Comparaison des cinétiques de conversion en fonctions époxydes des différentes résines photopolymérisées par voie cationique à $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $I_0 = 63\text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

3. Efficacité du système photoamorçant

Afin de caractériser précisément les propriétés d'absorption des systèmes PI, les spectres UV-visible des différents constituants ont été mesurés dans l'acétonitrile à une concentration de 5.10^{-6} mol/L (Figure 29) et les valeurs des coefficients d'extinction molaire des différentes molécules ont été calculées aux longueurs d'onde principales d'émission de la lampe UV utilisée (Tableau 4).

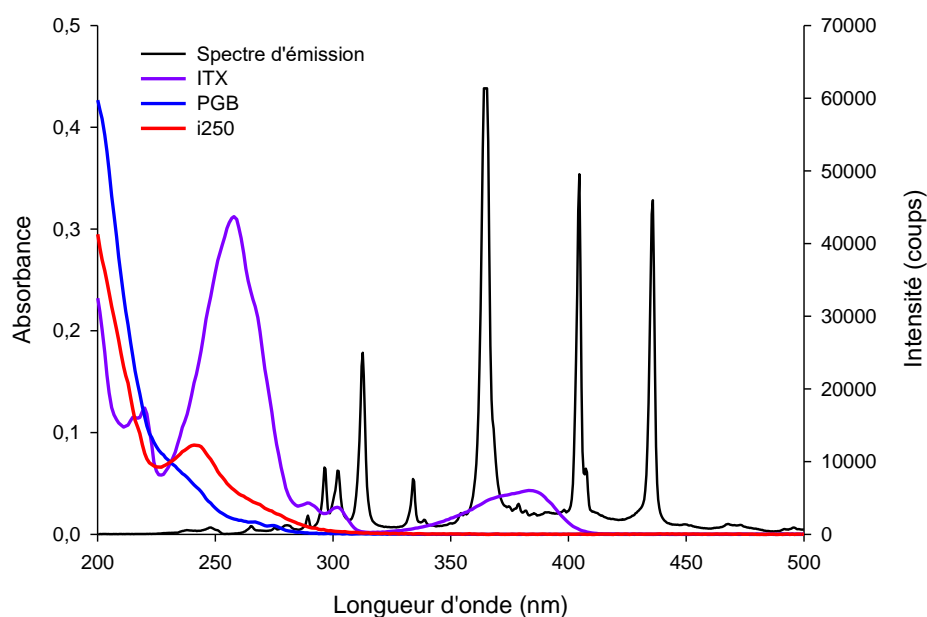


Figure 29 : Spectres UV-visible de l'ITX, du PGB et de l'i250 et spectre d'émission de la lampe polychromatique

Tableau 4 : Coefficients d'extinction molaires des différents systèmes PI selon la longueur d'onde ϵ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

Molécules	254 nm	313 nm	335 nm	365 nm
ITX	65 300	390	1 120	6 600
PGB	2 620	0	0	9
i250	8 675	160	160	2

Ces résultats montrent que le PGB et l'i250 ont un comportement vis-à-vis du rayonnement sensiblement identique, ceux-ci absorbant principalement en-dessous de 280 nm. L'ajout du photosensibilisateur ITX permet d'étendre la gamme d'absorption du PGB vers le proche visible (de 340 à 400 nm) mais augmente aussi très sensiblement l'absorption du milieu en-dessous de 280 nm.

Enfin, il est à noter que le PGB présente un rendement quantique faible ($0,18^{24}$) comparé à l'i250 de type sel de diaryliodinium dont le rendement quantique se situe généralement aux alentours de 0,5-0,8.¹⁸

4. Élaboration d'échantillons épais

Le but de cette thèse étant de produire des matériaux photocomposites épais, nous nous sommes intéressés à caractériser la réaction de photopolymérisation sur des couches épaisses. Pour ce faire, différents joints (d'épaisseur variable) ont été placés sur la cellule de mesure de l'IR puis remplis des différentes formulations contenant le système photoamorceur dans les mêmes concentrations que précédemment. L'irradiation a été réalisée à 40 °C sous un rayonnement polychromatique d'intensité $I_0 = 63 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm et l'évolution de la conversion obtenue sur la face non directement exposée au rayonnement a été suivie au cours du temps d'irradiation. Nous avons alors choisi de travailler avec les deux résines les plus réactives de chaque famille d'époxydes, à savoir le TMPGE (époxy glycidyl éther) et l'UVR6128® (époxy cycloaliphatique).

Il s'est tout d'abord avéré impossible de photopolymériser les résines en couches plus épaisses par voie anionique (que ce soit sur des matrices époxydes seules ou thiol-époxy) alors que cela est tout à fait possible en cationique. Or, dans les formulations étudiées, les concentrations molaires de PGB et d'ITX sont respectivement 5 et 10 fois plus faibles que celle de l'i250. Ainsi, pour une concentration C en i250, une épaisseur ℓ et une résine donnée, l'absorbance du milieu due au système PGB/ITX, à 254 nm, $A = 524 \ell C + 6530 \ell C = 7054 \ell C$, est légèrement plus faible que l'absorbance due à l'i250 ($A = 8675 \ell C$). Ce n'est donc pas l'absorbance du milieu qui serait limitante ici mais vraisemblablement plutôt le faible rendement quantique du PGB comparé à l'i250 (cf partie IV.3.). La PAROP ne pourra donc pas être utilisée dans la suite de ce travail.

Les résultats obtenus en PCROP vont maintenant être discutés. Il est important de souligner ici que les joints utilisés pour réaliser ces échantillons épais étaient identiques (même épaisseur) pour les deux résines. Après polymérisation, la résine TMPGE présente un retrait plus important que l'UVR6128®, expliquant pourquoi les échantillons présentent des épaisseurs finales différentes et n'excédant pas 2,3 mm pour le TMPGE.

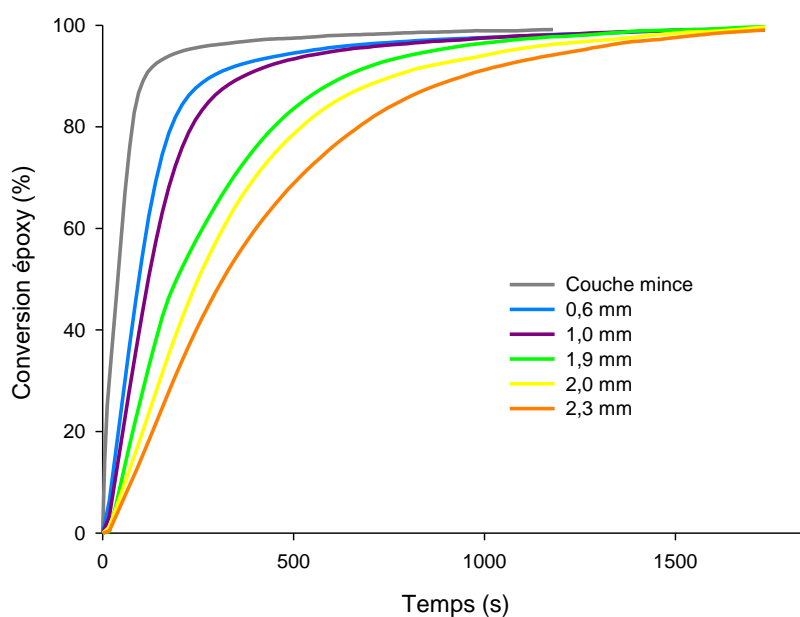


Figure 30 : Cinétiques de conversion en PCROP du TMPGE à différentes épaisseurs à T = 40 °C et I₀ = 63 mW/cm² à 254 nm

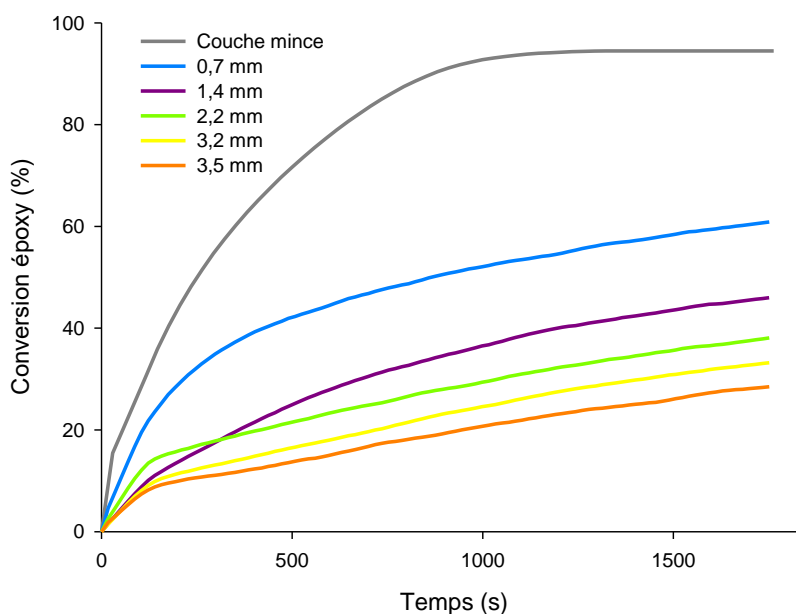


Figure 31 : Cinétiques de conversion en PCROP de l'UVR6128® à différentes épaisseurs à T = 40 °C et I₀ = 63 mW/cm² à 254 nm

La Figure 30 montre que, quelle que soit l'épaisseur, la conversion finale du TMPGE atteint 100% au bout de 30 minutes d'irradiation. La conversion des fonctions époxydes du TMPGE n'est donc pas limitée par l'épaisseur de l'échantillon (sur la plage étudiée). Seule la cinétique est impactée : plus l'épaisseur est importante, plus celle-ci est lente.

A *contrario*, comme le montrent les profils de conversion présentés Figure 31 pour l'UVR6128®, la cinétique et la conversion finale en fonctions époxydes diminuent lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente.

La différence de comportement de ces deux résines est due à deux phénomènes différents. Premièrement, nous avons montré précédemment, sur couche mince, que le TMPGE est plus réactif que l'UVR6128®, ce qui explique pourquoi une conversion finale de 100% est systématiquement obtenue en 30 min. Deuxièmement, les spectres UV-visible des résines réalisés dans l'acétonitrile (Figure 32) montrent que, malgré un facteur 6 en concentration en faveur de la résine TMPGE, celle-ci absorbe moins dans le domaine d'efficacité du photoamorceur i250 que l'UVR6128®. La pénétration du rayonnement dans l'épaisseur de l'échantillon est donc plus favorisée dans le cas du TMPGE comparé à l'UVR6128®, dont la conversion en profondeur est limitée par le phénomène d'absorption du rayonnement.

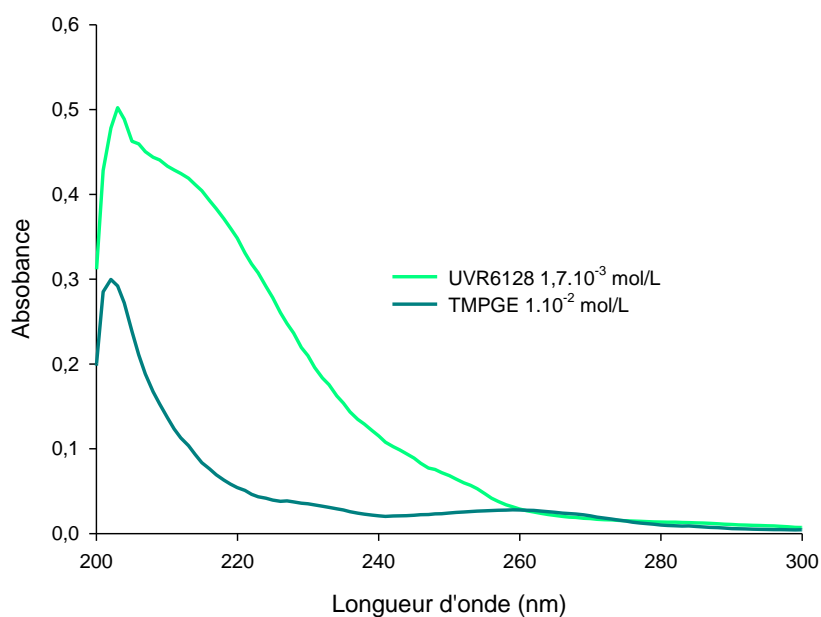


Figure 32 : Spectres UV-visible des résines TMPGE et UVR6128® dans l'acétonitrile

La Figure 33 présente les valeurs de conversion obtenues sur l'UVR6128® après 10 min d'irradiation sur des échantillons d'épaisseur variable et confirme que cette résine est plus impactée, en termes de conversion à un instant t , par l'épaisseur de l'échantillon que la résine TMPGE, du fait de sa plus grande absorbance, comme mentionné précédemment.

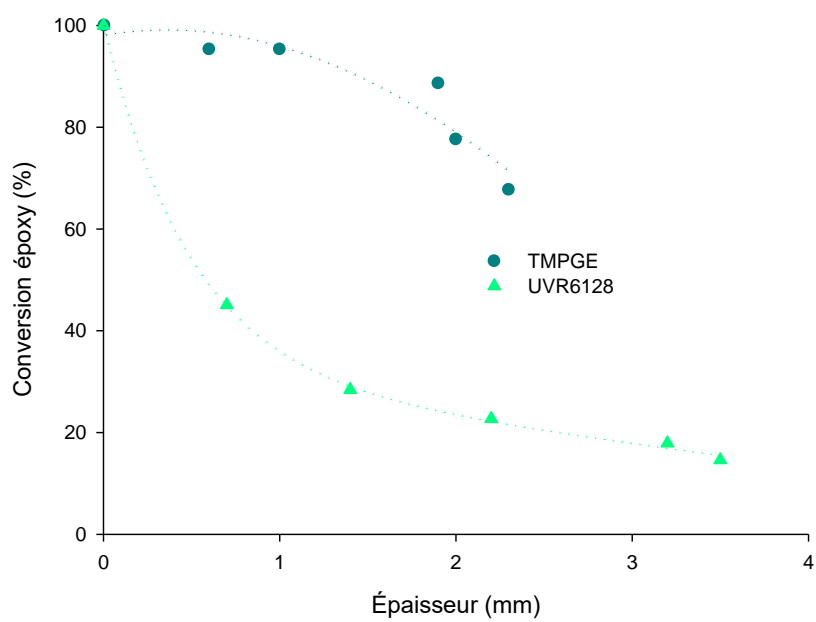


Figure 33 : Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la conversion après 10 minutes d'irradiation

Conclusion

Cette étude a permis de caractériser les cinétiques de photopolymérisation des différentes matrices époxyde et l'influence des mécanismes et des paramètres d'irradiation sur leur évolution. Elle a ainsi mis en évidence une inversion de réactivité des familles de résines selon la nature cationique ou anionique du mécanisme mis en œuvre.

La PAROP est une réaction extrêmement longue (2h dans les conditions d'irradiation utilisées) pour l'homopolymérisation des époxydes en couche mince. Ce temps de réaction peut être réduit à 30 minutes par ajout de thiol dans la formulation, ce qui peut être intéressant pour moduler les propriétés optiques et mécaniques du matériau final. Néanmoins, la mauvaise solubilité du PGB et son faible rendement quantique s'avèrent limitants pour l'élaboration de matériaux épais.

La PCROP présente en revanche l'avantage d'être plus rapide que la PAROP, et de pouvoir envisager l'élaboration de matériaux épais du fait d'une plus grande efficacité du système photoamorçant. Enfin, il s'avère que les deux résines les plus réactives (par famille) via PCROP sont le TMPGE et l'UVR6128®.

Le chapitre suivant va donc se focaliser uniquement sur ces deux résines et leur photopolymérisation par voie cationique (PCROP).

Références

1. Sangermano, M., Roppolo, I. & Chiappone, A. New horizons in cationic photopolymerization. *Polymers*. **10**, 1–8 (2018).
2. Sangermano, M., Razza, N. & Crivello, J. V. Cationic UV-curing: Technology and applications. *Macromol. Mater. Eng.* **299**, 775–793 (2014).
3. Bongiovanni, R. & Sangermano, M. UV-curing science and technology. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 1–20 (2014).
4. Ficek, B. A., Thiesen, A. M. & Scranton, A. B. Cationic photopolymerizations of thick polymer systems: Active center lifetime and mobility. *Eur. Polym. J.* **44**, 98–105 (2008).
5. Furutani, M., Kakinuma, A. & Arimitsu, K. A dismantlable photoadhesion system fabricated by an anionic UV curing of epoxy resins with a base amplifier having a disulfide bond. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **56**, 237–241 (2018).
6. Salmi, H., Allonas, X., Ley, C., Defoin, A. & Ak, A. Quaternary ammonium salts of phenylglyoxylic acid as photobase generators for thiol-promoted epoxide photopolymerization. *Polym. Chem.* **5**, 6577–6583 (2014).
7. Dean, J. A. *Lange's Handbook of CHEMISTRY*. (McGraw-Hill Education, 1999).
8. Matsuda, T., Funae, Y., Yoshida, M., Yamamoto, T. & Takaya, T. Optical material of high refractive index resin composed of sulfur-containing aliphatic and alicyclic methacrylates. *J. Appl. Polym. Sci.* **76**, 45–49 (2000).
9. Rodima, T., Kaljurand, I., Pihl, A., Mäemets, V., Leito, I. & Koppel, I. A. Acid-base equilibria in nonpolar media. 2. Self-consistent basicity scale in THF solution ranging from 2-methoxypyridine to EtP1(pyrr) phosphazene. *J. Org. Chem.* **67**, 1873–1881 (2002).
10. Hu, J., Wang, J., Nguyen, T. H. & Zheng, N. The chemistry of amine radical cations produced by visible light photoredox catalysis. *Beilstein J. Org. Chem* **9**, 1977–2001 (2013).
11. Konuray, A. O., Fern Andez-Francos, X. & Ramis, X. Latent curing of epoxy-thiol thermosets. *Polymer*. **116**, 191–203 (2017).
12. Li, Z., Shen, W., Liu, X. & Liu, R. Efficient unimolecular photoinitiators for

- simultaneous hybrid thiol-ene-epoxy photopolymerization under visible LED light irradiation. *Polym. Chem.* **8**, 1579–1588 (2017).
13. Baird, N. . The stabilization of alkoxide anions. *Can. J. Chem.* **47**, 2306–2307 (1969).
 14. Dietliker, K., Jung, T., Benkhoff, J., Kura, H., Matsumoto, A., Oka, H., Hristova, D., Gescheidt, G. & Rist, G. New developments in photoinitiators. *Macromol. Symp.* **217**, 77–97 (2004).
 15. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of chemical technology*. (Wiley-Interscience Publication, 1983).
 16. Salmi, H., Allonas, X., Ley, C., Defoin, A. & Ak, A. Quaternary ammonium salts of phenylglyoxylic acid as photobase generators for thiol-promoted epoxide photopolymerization. *Polym. Chem.* **5**, 6577–6583 (2014).
 17. Chen, J. & Soucek, M. D. Ultraviolet curing kinetics of cycloaliphatic epoxide with real-time fourier transform infrared spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 2485–2499 (2003).
 18. Bulut, U. & Crivello, J. V. Investigation of the Reactivity of Epoxide Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **43**, 3205–3220 (2005).
 19. Nelson, E. W., Jacobs, J. L., Scranton, A. B., Anseth, K. S. & Bowman, C. N. Photo-differential scanning calorimetry studies of cationic polymerizations of divinyl ethers. *Polymer.* **36**, 4651–4656 (1995).
 20. Sipani, V. & Scranton, A. B. Kinetic studies of cationic photopolymerizations of phenyl glycidyl ether: Termination/trapping rate constants for iodonium photoinitiators. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **159**, 189–195 (2003).
 21. Geelhand de Merxem, L. *Nouveaux matériaux photo-réparables à base d'huile végétale*. (Thèse de l'Université de Rouen Normandie, 2019).
 22. Abadie, M. J. M., Chia, N. K. & Boey, F. Cure kinetics for the ultraviolet cationic polymerization of cycloaliphatic and diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy systems with sulfonium salt using an auto catalytic model. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 1587–1591 (2002).
 23. Yu Voytekunas, V., Ng, F. & Abadie, M. J. Kinetics study of the UV-initiated cationic

- polymerization of cycloaliphatic diepoxide resins. *Eur. Polym. J.* **44**, 3640–3649 (2008).
24. Sun, X., Gao, J. P. & Wang, Z. Y. Bicyclic Guanidium Tetraphenylborate : a Photobase Generator and A Photocatalyst for Living Anionic Ring-Opening Polymerization and Cross-Linking of Polymeric Materials Containing Ester and Hydroxy Groups. *JACS* **130**, 8130–8131 (2008).



Chapitre 3

ÉLABORATION DE PHOTOCOMPOSITES : PARAMÈTRES
INFLUANTS ET OPTIMISATION

Introduction

L'étude présentée dans le chapitre précédent nous a permis de déterminer le système et la voie de photopolymérisation les plus prometteurs pour atteindre l'objectif fixé. Les deux résines sélectionnées sont les plus réactives de chaque famille d'époxyde, le TMPGE (glycidyl éther) et l'UVR6128® (cycloaliphatique). De plus, il s'est avéré que la photopolymérisation cationique est la voie la plus adaptée pour élaborer des échantillons épais.

Dans la partie bibliographie, nous avons vu que l'élaboration de photocomposites épais nécessite de passer outre diverses difficultés liées au procédé de photopolymérisation, à savoir d'une part, l'absorption du rayonnement par le milieu photopolymérisable, et d'autre part, l'absorption et la diffusion de la lumière par les charges présentes dans le milieu. Cela nécessite alors de choisir judicieusement le système qui conduira au photocomposite.

La première partie de ce chapitre sera donc consacrée au choix de la composition des formulations qui seront étudiées. Dans une deuxième partie, nous étudierons l'impact de l'ajout de charges et l'influence de la taille du renfort sur la photopolymérisation d'échantillons épais en termes de cinétiques et de propriétés optiques. Enfin, la dernière partie sera consacrée à l'élaboration de photocomposites et à la caractérisation de leurs propriétés mécaniques.

I. Choix et caractérisation du système étudié

1. La matrice

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer l'indice de réfraction des polymères issus de la photopolymérisation des deux résines sélectionnées. Dans une étude précédente, notre groupe avait pu suivre en temps réel l'évolution de l'indice de réfraction de résines acrylates en cours de photopolymérisation grâce un réfractomètre ARAGO.¹ Malheureusement, dans le cas de la polymérisation d'époxydes conduisant à un réseau thermodur, ce type de suivi n'a pas été possible (obtention d'un matériau très dur ne pouvant être décollé de la surface d'analyse). L'indice de réfraction des polymères étudiés (Tableau 1) n'a donc pu être mesuré que par la méthode des liquides d'indice sur des échantillons photopolymérisés sous forme de pastilles.

Tableau 1 : Indices de réfraction du TMPGE et de l'UVR6128® avant et après photopolymérisation – 2h – $I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

Résine	Indice de réfraction à 659 nm – 30 °C		Δn consécutif à la polymérisation
	Monomère	Polymère	
UVR6128®	1,4830	1,4999	0,0169
TMPGE	1,4738	1,4942	0,0204

Comme attendu, la polymérisation se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction du milieu.² Et comme nous pouvons le constater, l'indice de réfraction du TMPGE étant initialement plus faible que celui de l'UVR6128®, l'indice de réfraction du polymère est logiquement plus faible que celui de l'UVR6128® polymérisé.^{2,3}

2. La charge

1) Propriétés optiques

Compte tenu des résines étudiées, la silice s'est révélée être la charge la plus adaptée en termes de valeur d'indice de réfraction puisqu'elle avoisine celle des résines. L'indice de réfraction d'une charge étant une propriété intrinsèque et non modulable de cette dernière, il n'a pas été aisé de sélectionner la silice la plus adaptée pour cette étude. En effet, la valeur de l'indice dépend de la composition chimique de la silice, n'est pas toujours précisée par le fournisseur et n'est pas mesurable facilement avec précision. Notre choix s'est finalement porté sur la silice Biovalley (appelée charge B dans la suite de l'étude), qui se présente sous forme de microsphères de 30 à 50 μm de diamètre, et dont l'indice de réfraction a été mesuré précisément dans une précédente étude ($n = 1,5123$ à 659 nm)¹. Le Tableau 2 présente les écarts d'indices de réfraction entre charge et matrice avant photopolymérisation (Δn_i) et après photopolymérisation (Δn_f). Ceux-ci sont relativement faibles.

Tableau 2 : Écarts d'indices de réfraction mesurés à 659 nm et 30 °C entre la charge B et les matrices TMPGE et UVR6128® avant et après photopolymérisation – 2h – $I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

	Δn_i	Δn_f
UVR6128®	0,0293	0,0124
TMPGE	0,0385	0,0181

Il est important de noter que la formulation à base de résine UVR6128® présente un Δn_i plus faible que celle à base de TMPGE. Ce système est donc initialement moins diffusant que le système à base de TMPGE. En fin de polymérisation, le Δn_f est plus élevé pour le TMPGE,

laissant présager un matériau final plus diffusant dans le cas du TMPGE comparé à l'UVR6128®.

Nous allons donc étudier ces deux systèmes dans le but de caractériser l'impact de la différence d'indice de réfraction sur la photopolymérisation et, par la suite, sur les propriétés mécaniques des photocomposites.

Afin de comparer le comportement de ce que nous appellerons les microcomposites (résine + charge B) à un système non diffusant, nous avons également élaboré des nanocomposites (résine + NPs de silice). Pour cela, la charge sélectionnée et offerte par la société Evonik est l'Aerosil 90® (A90) (diamètre = 20 nm, surface spécifique $S_{\text{spec}} = 90 \text{ m}^2/\text{g}$, indice de réfraction $n_D = 1,46$). L'écart d'indice entre charge et matrice est nettement plus grand dans ce cas mais le diamètre des particules de l'A90 étant très faible par rapport à la longueur d'onde du rayonnement (facteur 10 minimum), les formulations avec l'A90 sont optiquement transparentes.

2) Fonctionnalisation

Dans le but d'améliorer l'interface entre la charge et la matrice aussi bien du point de vue mécanique que du point de vue optique, nous avons tout d'abord voulu fonctionnaliser la silice à introduire ultérieurement dans les photocomposites. La fonctionnalisation consiste à modifier la surface des charges via l'utilisation d'agents de couplage afin d'y greffer des fonctions d'intérêt. La littérature fait état d'un grand nombre d'études portant sur la fonctionnalisation de nanoparticules avec de nombreux agents de couplages utilisés pour greffer diverses fonctions chimiques (thiol, amine, époxyde...).⁴⁻⁹

Compte tenu des matrices étudiées précédemment, le greffage de fonctions époxydes par silanisation a été envisagé afin de créer des liaisons chimiques entre la matrice et les charges durant la photopolymérisation.

Nous nous sommes donc intéressés à la fonctionnalisation des NPs de silice par un agent de couplage de type silane et comportant des groupements époxydes : le (3-glycidyloxypropyl) triméthoxysilane (GPTMS) présenté Figure 1.

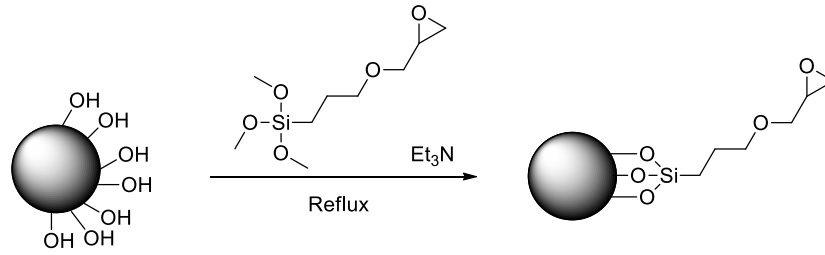


Figure 1 : Greffage par silanisation de GPTMS à la surface de la silice A90

Nous nous sommes basés sur les protocoles proposés par Banjanac *et al* et Mohammadi *et al*^{7,8} et les avons adaptés à partir du protocole suivant : 100 mg de NPs d'A90, préalablement séchés une nuit sous vide à 40 °C, sont dispersés dans 10 mL de toluène anhydre. 2 mL de GPTMS (ratio massique 1:20 par rapport à l'A90) et 0,15 mL de triéthylamine (ratio molaire 1:10 par rapport au GPTMS précédemment introduit) sont ajoutés. Le mélange est agité durant 8 heures sous atmosphère d'azote. La silice fonctionnalisée est ensuite placée aux ultra-sons durant 15 min, de façon à désorber le GPTMS éventuellement adsorbé à la surface des NPs. Ces dernières sont ensuite lavées plusieurs fois au toluène puis séchées sous vide durant 24 heures à 40 °C.

La réaction a été menée à différentes températures (de TA à 110 °C) en milieu solvant anhydre. Nous avons également fait varier le rapport massique A90:GPTMS et travaillé en présence ou non de triéthylamine comme catalyseur dans différentes proportions molaires par rapport au GPTMS. Après lavage, les particules ont été analysées par analyse thermogravimétrique (TGA – annexe 1) de façon à déterminer la quantité molaire surfacique de GPTMS greffé Q_s calculée par la formule suivante :¹⁰

$$Q_{S_{GPTMS}}(\mu\text{mol. m}^{-2}) = \frac{m_i - m_f}{S_{spec} \times M_{GPTMS} \times m_i} \times 10^6$$

avec m_i la masse de silice greffée présente dans la nacelle à 150 °C, m_f la masse de matière restante à 800 °C, S_{spec} de 90 g/m² pour l'A90 et M_{GPTMS} la masse molaire du segment greffé.

Il est également possible de déterminer la quantité molaire de GPTMS greffé par gramme de silice, Q_m , selon la formule suivante :

$$Q_{m_{GPTMS}}(\mu\text{mol. g}^{-1}) = Q_{S_{GPTMS}} \times S_{spec}$$

Enfin, le taux de greffage a été déterminé par le rapport de la masse de silice restante à 800 °C sur la masse initiale de l'échantillon à 150 °C (pour s'affranchir de la présence éventuelle d'eau) de la façon suivante :

$$\text{Taux de greffage (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser le ratio A90:GPTMS. La réaction a été effectuée à 60 °C durant 8 heures à reflux d'azote, avec un ratio molaire Et₃N:GPTMS de 1:5. Les résultats présentés dans le Tableau 3, montrent que le taux de greffage est plus important pour un ratio massique A90:GPTMS supérieur à 1:4. En revanche, la différence entre les ratios 1:10 et 1:20 est très faible. Par conséquent, le ratio qui a été utilisé pour la suite de l'étude de la fonctionnalisation est de 1:10, permettant d'obtenir un taux de greffage similaire, en utilisant deux fois moins d'agent de couplage que pour le ratio 1:20.

Tableau 3 : Taux de greffage par silanisation en fonction du ratio massique A90:GPTMS – 8h – T = 60 °C – Et₃N:GPTMS (n/n) = 1:5

ref	A90:GPTMS (w/w)	Taux de greffage (%)	Qs (µmol/m ²)	Qm (µmol/g)
CiF017	1:4	2,4%	1,53	138
CiF042	1:10	6,5%	4,14	372
CiF021	1:20	6,6%	4,19	377

Par la suite, nous avons cherché à augmenter le taux de greffage. Pour cela, nous avons fait varier la température de réaction de 25 à 110 °C. Les résultats présentés Tableau 4 indiquent que la température optimale est de 60 °C. À des températures plus élevées, le taux de greffage est similaire, voire légèrement inférieur.

Tableau 4 : Taux de greffage par silanisation en fonction de la température A90:GPTMS (w/w) = 1:10 – 8h – T = 60 °C – Et₃N:GPTMS (n/n) = 1:5

ref	Température (°C)	Taux de greffage (%)	Qs (µmol/m ²)	Qm (µmol/g)
CiF027	110	6,0%	3,82	343
CiF022	90	5,4%	3,45	310
CiF029	80	5,4%	3,45	311
CiF042	60	6,5%	4,14	372
CiF041	25	3,7%	2,36	212

Enfin, nous avons fait varier le ratio molaire Et₃N:GPTMS. D'après les résultats (Tableau 5), il s'avère qu'un ratio molaire supérieur à 1:10 est le plus efficace. Avec un ratio de 1:2, le taux de greffage est légèrement plus important, mais pas de façon significative.

Tableau 5 : Taux de greffage par silanisation en fonction du ratio molaire Et₃N:GPTMS - A90:GPTMS (w/w) = 1:10 – 8h – T = 60 °C

ref	Et ₃ N:GPTMS (n/n)	Taux de greffage (%)	Qs (μmol/m ²)	Qm (μmol/g)
CiF020	1:10	4,7%	2,98	268
CiF042	1:5	6,5%	4,14	372
CiF043	1:2	6,8%	4,31	388

Malheureusement, bien que la fonctionnalisation des NPs d'A90 ait été optimisée au mieux, nous n'avons pas réussi à obtenir un taux de greffage supérieur à 7 %.

Concernant la charge Biovalley, quelques essais de fonctionnalisation ont également été menés. Cependant, le point de fusion de cette dernière étant de 650 °C, il n'a pas été possible de caractériser le taux de greffage par TGA. Le greffage du GPTMS sur la silice n'a pas pu être quantifié non plus par analyse IR du fait de la superposition de la bande d'élongation de la fonction époxyde aux alentours de 800 cm⁻¹ avec la bande de la liaison Si-H dans la même région.

La faible efficacité du greffage de fonctions époxydes peut vraisemblablement être attribuée à la faible quantité de groupements hydroxyles à la surface des deux silices. Compte tenu des faibles taux de greffage obtenus et des conditions opératoires de mise en œuvre peu avantageuses (temps de réaction long, utilisation de grandes quantités de réactifs et d'un solvant toxique), pour la suite de l'étude, nous avons utilisé les deux charges Aerosil 90 et Biovalley non fonctionnalisées.

II. Étude de la photopolymérisation de formulations chargées

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la taille et du taux de charge sur la photopolymérisation des deux résines étudiées. Pour cela, des échantillons d'épaisseur constante ont été irradiés 30 minutes sous une lampe Hg-Xe polychromatique à une intensité de 63 mW/cm² (à 254 nm) et à une température de 40 °C. Les formulations sont composées de la matrice époxyde (TMPGE ou UVR6128®), 3 % massique (par rapport à l'époxyde) de photoamorceur i250, et de silice (B ou A90) en différentes proportions, de 10 à 50 % massique pour la silice B et de 1 à 5 % massique pour la silice A90. Les formulations ont ensuite été homogénéisées par agitation durant 5 minutes à 3000 tr/min, via l'utilisation d'un appareil de mélange à double rotation centrifuge (Speedmixer™).

1. Photopolymérisation de systèmes non diffusants

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'impact de l'ajout de NPs (A90) au sein des deux résines époxydes sur les cinétiques de photopolymérisation. Les résultats sont comparés aux cinétiques de photopolymérisation de la résine non chargée.

Les résultats concernant la photopolymérisation de l'UVR6128® et du TMPGE chargés d'A90 sont présentés respectivement Figure 2 et Figure 3. Rappelons, comme évoqué dans le chapitre 2, que la résine TMPGE est bien plus réactive par PCROP que l'UVR6128®, et que l'UVR6128® est beaucoup plus absorbant que le TMPGE, limitant ainsi la conversion en profondeur de cette résine qui n'excède pas 50 % pour une épaisseur de 1,4 mm alors qu'elle atteint 100 % sur une épaisseur de 2,3 mm pour le TMPGE. Nous pouvons constater que l'ajout d'A90 n'a aucun impact sur les cinétiques de photopolymérisation puisqu'à épaisseur identique, celles-ci sont strictement superposables avec les cinétiques des résines non chargées, et ce, quel que soit le taux de charges introduit dans la formulation.

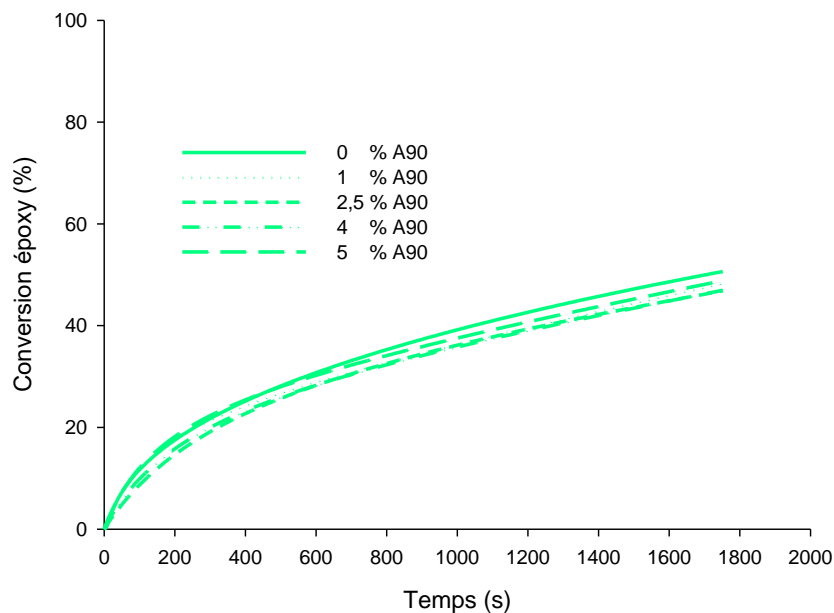


Figure 2 : Influence de l'ajout d'A90 (NPs) sur les cinétiques de conversion de la résine UVR6128® – e = 1,4 mm, T = 40 °C, I₀ = 63 mW/cm² à 254 nm

Ces résultats sont logiques puisque, dans le cas de l'A90, la taille de la charge étant extrêmement faible par rapport à la longueur d'onde du rayonnement (20 nm vs 250 nm), celle-ci n'induit pas de phénomène de diffusion de la lumière et les milieux sont optiquement

transparents. De plus, la charge étant de la silice, il s'agit ici d'un renfort inorganique transparent, en opposition aux NPs de carbone, renfort organique opaque et absorbant (cf chapitre 1).

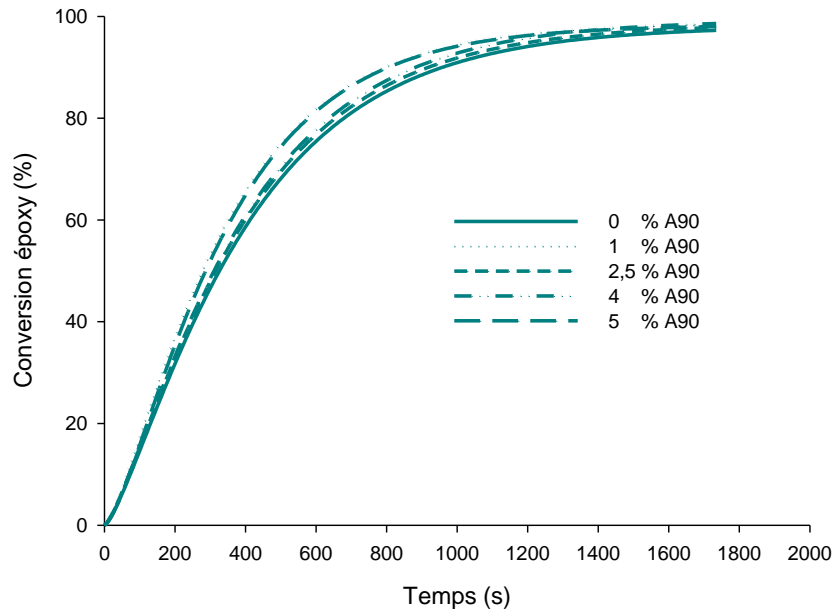


Figure 3 : Influence de l'ajout d'A90 (NPs) sur les cinétiques de conversion de la résine TMPGE – e = 2,3 mm, T = 40 °C, I₀ = 63 mW/cm² à 254 nm

2. Photopolymérisation de systèmes diffusants

1) Étude des cinétiques

Dans cette partie, nous nous consacrons à l'étude d'un système diffusant, via l'ajout de charges de taille micrométrique, la silice B. Nous avons procédé de la même manière que précédemment, à savoir que le suivi des cinétiques de photopolymérisation a été effectué dans des conditions identiques (température, intensité) et sur une épaisseur d'environ 1,4 mm pour la résine UVR6128® (Figure 4) et 1,8 mm pour le TMPGE (Figure 5).

Les résultats concernant la photopolymérisation de la résine UVR6128®, Figure 4, montrent que l'ajout de charges B impacte faiblement la photopolymérisation de la résine cycloaliphatique. En effet, les courbes cinétiques se superposent en début de réaction, puis s'écartent légèrement les unes des autres. L'écart de conversion final entre la résine seule et la formulation chargée à 50 % n'est que de 10 %.

En revanche, les résultats, Figure 5, montrent que la photopolymérisation de la résine TMPGE, est plus impactée par l'ajout de la charge B. En effet, les cinétiques sont plus lentes en présence de charges et une diminution de 20 % de la conversion finale est observée par rapport à la formulation non chargée dès l'ajout de 10 % de charges. De façon logique, plus le taux de charges est élevé, plus la cinétique et la conversion finale sont faibles.

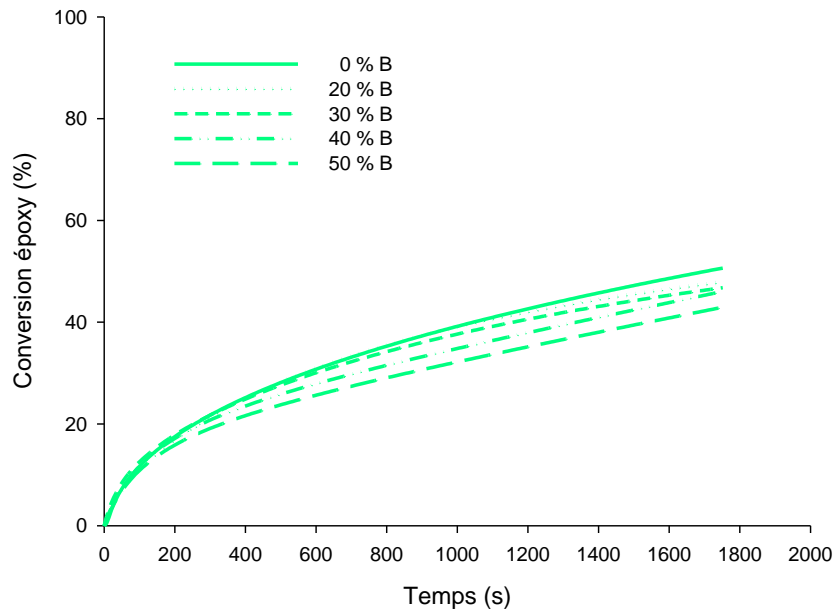


Figure 4 : Influence de l'ajout de B sur la cinétique de conversion de la résine UVR6128® – e = 1,4 mm, T = 40 °C, I₀ = 63 mW/cm² à 254 nm

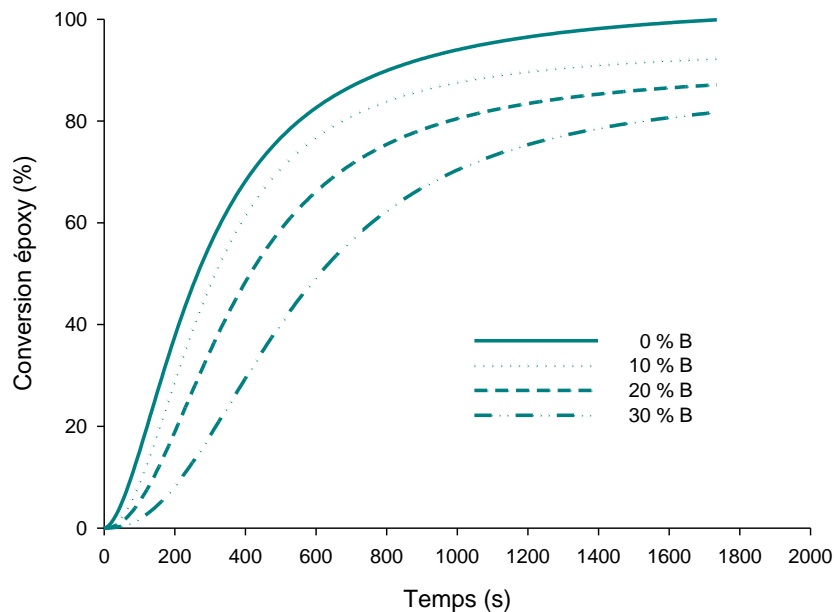


Figure 5 : Influence de l'ajout de B sur les cinétiques de conversion de la résine TMPGE – e = 1,8 mm, T = 40 °C, I₀ = 63 mW/cm² à 254 nm

La différence d'impact peut être reliée à l'écart d'indice de réfraction. En effet, rappelons que les Δn (initiaux et finaux) entre charge et matrice sont moins élevés dans le cas de l'UVR6128® comparé au TMPGE (Tableau 2). Ces plus faibles valeurs de Δn se traduisent par un milieu moins diffusant et donc une polymérisation plus homogène dans l'épaisseur pour l'UVR6128®. Dans le cas du système plus diffusant présentant des Δn plus élevés (TMPGE), la photopolymérisation est plus hétérogène et se caractérise par une cinétique de réaction plus lente et un temps de réaction nécessaire pour atteindre 100 % de conversion en fonctions époxydes plus long.

2) Étude des propriétés optiques

Nous venons de montrer que la photopolymérisation de la résine TMPGE est plus impactée par la présence de charges que la résine UVR6128®, du fait d'un écart d'indice de réfraction entre charge et matrice plus fort. Nous avons donc cherché à déterminer si cette différence de comportement est également observable au niveau des propriétés optiques des différentes formulations.

i. Principe de la mesure de transmission

L'évolution de la transparence du milieu au cours de la réaction peut être suivie par spectrométrie au moyen d'un dispositif comprenant une sphère d'intégration (Figure 6).

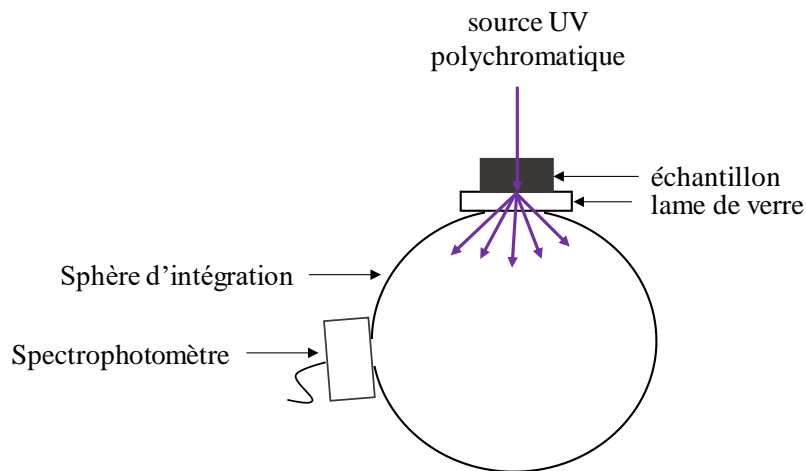


Figure 6 : Dispositif expérimental de mesure du rayonnement transmis par un échantillon au cours de la photopolymérisation

L'échantillon est déposé sur une lame de verre dans un joint en silicone d'environ 1 mm d'épaisseur et irradié sur la face supérieure durant 30 minutes à une intensité de 63 mW/cm² à 254 nm (mêmes intensité, distance entre l'échantillon et la lampe, épaisseur et température que sur la cellule IR). Le rayonnement traversant l'échantillon et la lame de verre est alors réfléchi sur la totalité de la surface interne de la sphère d'intégration, recouverte d'un revêtement hautement réfléchissant (de type sulfate de baryum, oxyde de magnésium...). De cette manière, grâce au spectrophotomètre positionné à la sortie de la sphère, il est possible de mesurer l'intensité du rayonnement transmis et diffusé par l'échantillon au cours de la photopolymérisation.

Parmi les différentes bandes d'émission de la lampe polychromatique Hamamatsu, nous avons décidé de suivre l'évolution de l'intensité de la bande émise à 403 nm, longueur d'onde appartenant au domaine du visible et n'intervenant aucunement dans la photopolymérisation.

Selon l'évolution de la transparence de l'échantillon, l'intensité mesurée à 403 nm diminuera si l'échantillon s'opacifie ou augmentera si l'échantillon devient plus transparent. Toutefois, le photoamorceur i250 induisant un jaunissement du milieu au cours de la photopolymérisation, aucune variation d'intensité de la bande à 403 nm n'a pas pu être observée dans ces conditions d'irradiation.

En revanche, en filtrant le rayonnement, nous avons constaté l'absence de jaunissement au cours de la photopolymérisation. Nous avons donc réalisé cette étude sous rayonnement filtré.

ii. Influence des conditions d'irradiation

La lampe Hamamatsu a donc été équipée d'un filtre (ref Hamamatsu A9616-05) ne laissant passer que les longueurs d'onde situées entre 300 et 440 nm (principalement UV-A et UV-B) (Figure 7).

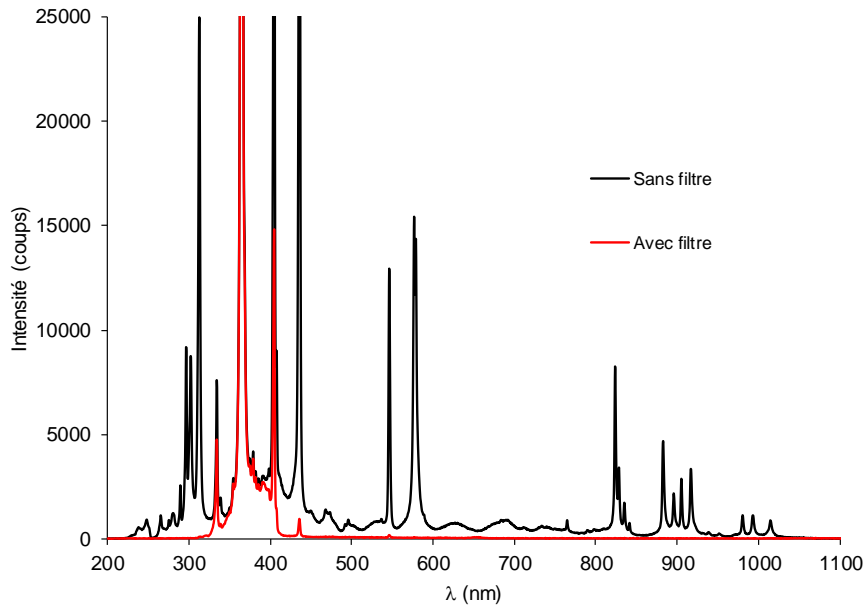


Figure 7 : Spectres d'émission de la lampe Hamamatsu avec et sans filtre

Nous avons vu dans le chapitre 2 (Tableau 4) que l'i250 présente un maximum d'absorbance à 254 nm, mais reste également efficace à 313 et 365 nm. Nous avons donc regardé, dans un premier temps, l'impact de cette modification du spectre d'émission sur les cinétiques de photopolymérisation des résines TMPGE (Figure 8) et UVR6128® (Figure 9) chargées ou non.

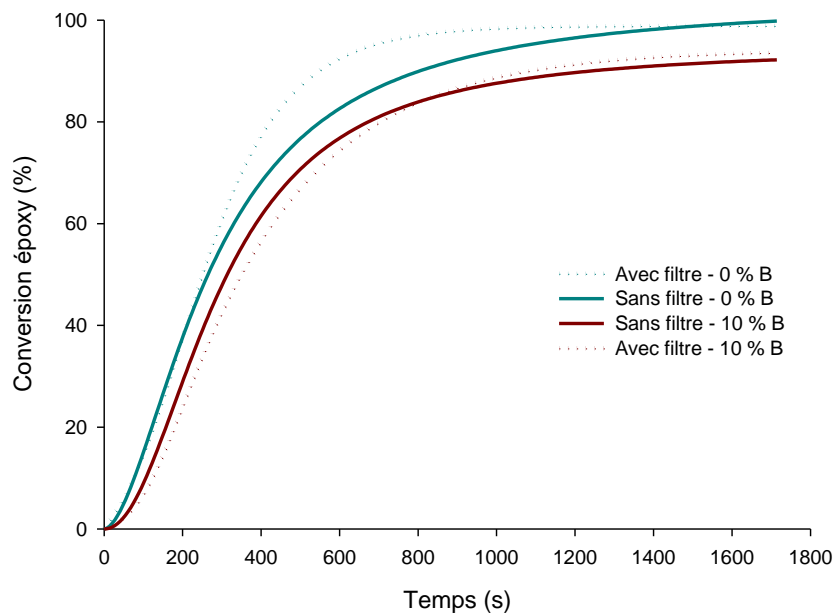


Figure 8 : Cinétiques de conversion de la résine TMPGE avec et sans charges dans différentes conditions d'irradiation – T = 40 °C - e = 1,8 mm

Il apparait que l'ajout de filtre n'impacte pas ou peu les cinétiques de photopolymérisation de la résine TMPGE.

En revanche, dans le cas de l'UVR6128®, la cinétique de photopolymérisation est ralentie après 100 secondes d'irradiation en présence du filtre. En effet, ce dernier supprime complètement la bande d'émission à laquelle l'i250 absorbe le plus ($\epsilon_{254} = 8675 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), ne laissant disponible que les bandes de longueurs d'onde auxquelles l'i250 est bien moins efficace ($\epsilon_{313} = \epsilon_{335} = 160 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) mais néanmoins capable d'amorcer la PCROP. Cependant, compte tenu de l'intensité de la bande d'émission à 254 nm (63 mW/cm^2) comparée aux bandes à 313 et 335 nm (supérieure à 250 mW/cm^2), il se pourrait que la faible efficacité de l'i250 à ces longueurs d'onde soit compensée par l'intensité du rayonnement émis par la lampe. Des résultats similaires ont été observés par Nowak *et al*¹¹ qui ont étudié la photopolymérisation cationique d'une résine époxy-acrylate (3,4-époxy cyclohexylméthyl méthacrylate) à 320 et 365 nm, avec l'i250 comme PI (entre autres). Il s'avère qu'à 320 nm, la PCROP du monomère est possible, mais ne l'est pas à 365 nm (du fait de l'absorption nulle de l'i250 à cette longueur d'onde).

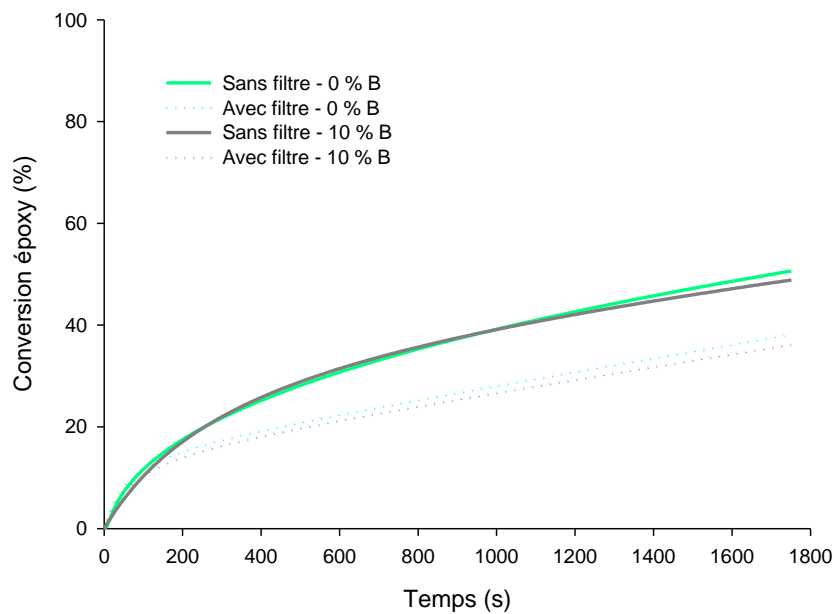


Figure 9 : Cinétiques de conversion de la résine UVR6128® avec et sans charges dans différentes conditions d'irradiation – T = 40 °C - e = 1,4 mm

iii. Évolution de la transparence du milieu

La transmission relative a été calculée selon la formule suivante :

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

où I_t et I_0 sont, respectivement, les intensités transmise et reçue par l'échantillon à 403 nm. Un facteur correctif permettant de prendre en compte la diminution de la transmission du rayonnement en présence de charges a été appliqué.

Les résultats du suivi de l'évolution de la transmission relative lors de la photopolymérisation de l'UVR6128® en présence du filtre sont présentés Figure 10. Les courbes de conversion correspondantes y sont également superposées.

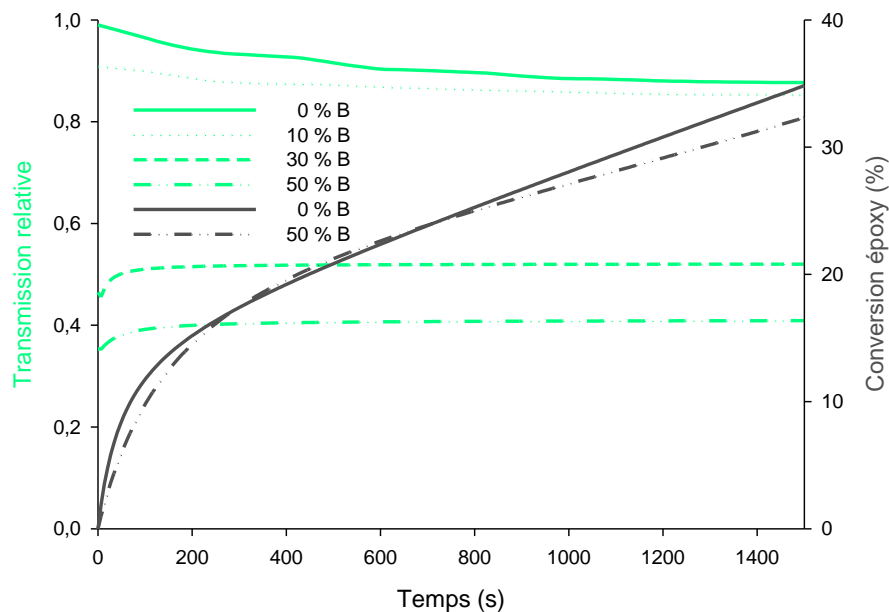


Figure 10 : Évolution de la transmission (en vert) et de la conversion (en gris) d'un échantillon d'UVR6128® en fonction du taux de charges B en cours de photopolymérisation en présence du filtre - e = 1 mm - TA

Nous pouvons tout d'abord constater que, logiquement, plus le taux de charges est important, plus la transmission relative initiale est faible. Lorsque la résine n'est pas chargée, nous observons une diminution légère mais continue de la transmission au cours de la réaction. Nous attribuons ce phénomène, non pas à une évolution de la transparence du milieu puisque celui-ci est optiquement transparent (pas de charge), mais plutôt à la contraction de volume

consécutive à la polymérisation de l'échantillon sur la lamelle de verre. Cette contraction se traduit par une altération de l'état de surface qui est moins uniforme et donc plus sujette à réfléchir le rayonnement incident. Dans le cas de la formulation contenant 10 % massique de charges B, la transmission varie plus faiblement mais de façon similaire à celle de l'UVR6128® seul. En revanche, dans le cas de formulations contenant un taux de charges plus important (30 et 50 % massique), nous pouvons remarquer que la transmission augmente en début de réaction puis se stabilise à une valeur plateau.

Une étude réalisée par notre groupe dans un travail précédent a montré que l'augmentation de l'indice de réfraction d'une résine époxyde en cours de photopolymérisation est principalement influencée par l'augmentation de la densité du milieu.² Ainsi, en début d'irradiation, l'augmentation de la conversion par polymérisation entraîne une augmentation de la densité du milieu et donc de l'indice de réfraction de la matrice. La diminution du Δn entre charge et matrice a alors pour conséquence l'augmentation de la transmission. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la stabilisation de la transmission du rayonnement correspond à un infléchissement de la courbe de conversion, c'est-à-dire à une diminution de la vitesse de polymérisation (Figure 10). Ce ralentissement peut être relié à la phase de gélification du milieu. Durant cette phase, la conversion des fonctions époxydes se poursuit mais la densité du milieu varie de façon beaucoup moins importante. La présence de charges atténue vraisemblablement cette variation de densité qui a alors tendance à se stabiliser alors que la réaction se poursuit. Ceci pourrait expliquer que l'indice de réfraction du milieu et, par suite, la transmission du rayonnement se stabilise à une valeur plateau.

Dans le cas du TMPGE (Figure 11), comme pour l'UVR6128®, plus le taux de charges est élevé, plus la transmission relative initiale est faible. La contraction de volume induite par la polymérisation du milieu engendre également une diminution progressive et continue de la transmission au cours de la photopolymérisation de la résine seule. Ce phénomène est cependant plus marqué pour le TMPGE car cette résine est soumise à un retrait plus important comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. En revanche, l'allure des courbes de transmission relative est sensiblement différente dans le cas des formulations chargées. Pour la formulation contenant 10 % de charges, nous constatons une chute importante (environ 20 %) de la transmission initiale suivie d'une légère augmentation jusqu'à une valeur plateau. Aux plus forts taux de charges, la baisse initiale de transmission semble masquée au profit d'une augmentation continue jusqu'à une valeur plateau.

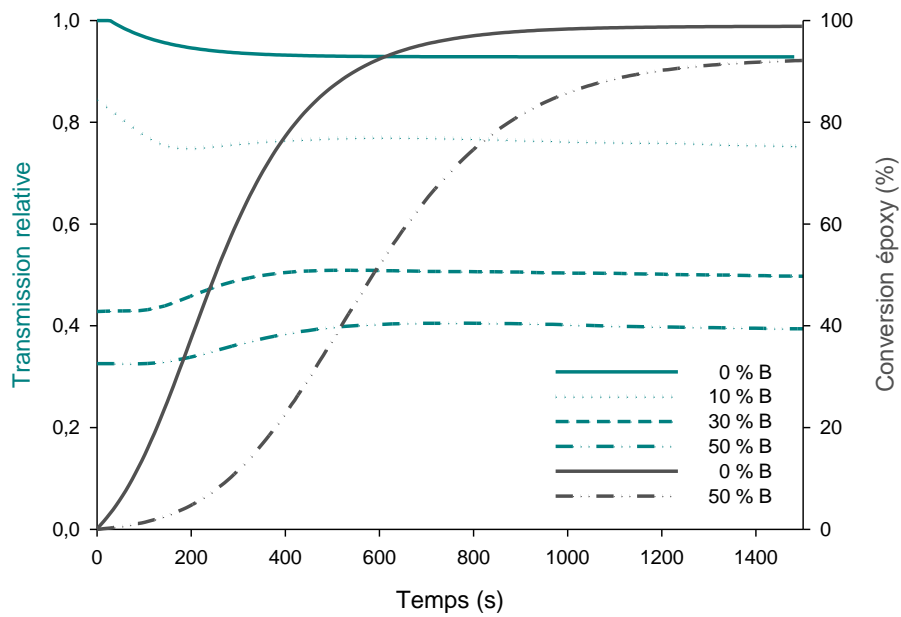


Figure 11 : Évolution de la transmission (en vert) et de la conversion (en gris) d'un échantillon de TMPGE en fonction du taux de charges B en cours de photopolymérisation en présence du filtre - e = 1 mm - TA

Une fois encore, nous pouvons constater que l'allure des courbes de transmission du rayonnement est en adéquation avec l'allure des courbes cinétiques de conversion. En présence de 10 % de charges, le passage par un minimum pourrait s'expliquer par une compétition entre l'effet de la contraction de volume et la diminution du Δn qui prendrait le pas sur la contraction de volume aux fortes conversions. Pour les forts taux de charges, la transmission reste stable durant les 100 premières secondes d'irradiation en raison de la faible variation de conversion et donc d'indice de réfraction et de densité. Après ce temps d'induction, les mêmes phénomènes que ceux mentionnés précédemment pour l'UVR6128® peuvent expliquer les variations observées.

Dans les deux cas, la mise en évidence de l'augmentation de la transparence du milieu est plus aisée à fort taux de charges (30 et 50 %) puisqu'il apparaît clairement que l'intensité de la bande à 403 nm est plus élevée en fin de réaction (Figure 12).

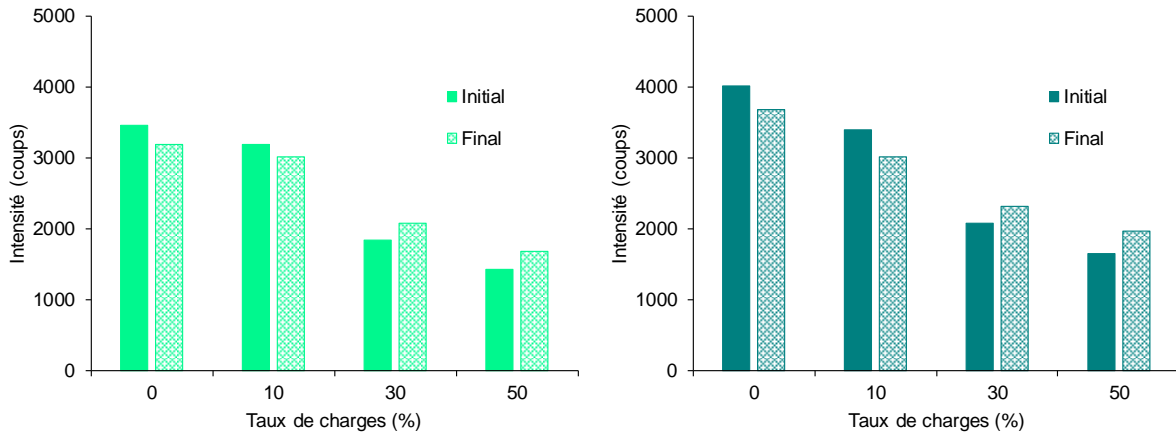


Figure 12 : Intensités du rayonnement mesurées à 403 nm avant et après photopolymérisation des résines UVR6128® (à gauche) et TMPGE (à droite) en fonction du taux de charges

Par ailleurs, la variation de transmission du rayonnement durant la photopolymérisation est plus importante pour le TMPGE (Δn plus élevé) que pour l'UVR6128®, comme illustré Figure 13. Cette variation croît avec le taux de charges puisque plus la quantité de charges présente dans le milieu est importante, plus le milieu est diffusant.

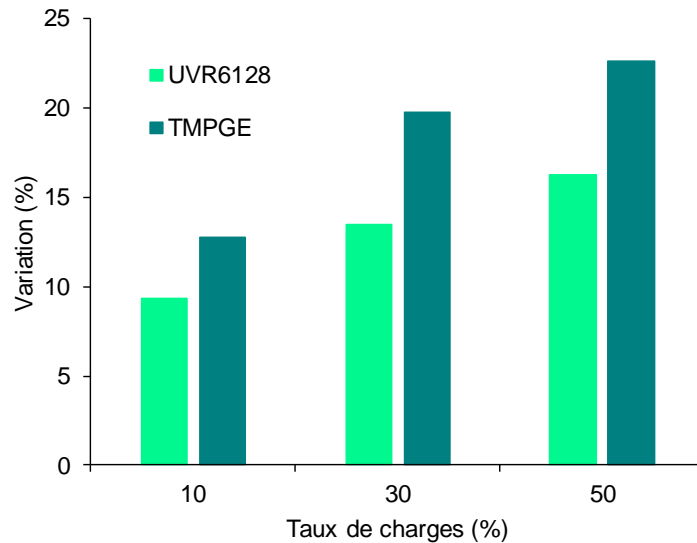


Figure 13 : Écart entre la transmission maximale et minimale des résines TMPGE et UVR6128® en cours de photopolymérisation

3. Conclusion

Dans le cas d'un système non diffusant (A90), la photopolymérisation des deux résines n'est pas impactée par la présence de charges et ce, quel que soit le taux de charges des formulations.

En revanche, lorsque le système est diffusant (charge B), la diminution de la conversion finale dans l'épaisseur de l'échantillon est d'autant plus importante que le taux de charges et l'écart initial d'indice de réfraction entre charge et matrice sont élevés (cas du TMPGE par rapport à l'UVR6128®). Cela se traduit par un milieu optiquement moins transparent et une photopolymérisation plus hétérogène dans l'épaisseur du matériau.

III. Caractérisation des propriétés mécaniques des photocomposites

Nous venons de voir que la photopolymérisation du TMPGE est plus hétérogène que celle de l'UVR6128® en raison d'un écart d'indice de réfraction entre charge et matrice plus élevé induisant une augmentation du phénomène de diffusion de la lumière. Cette différence est également remarquable visuellement comme illustré Figure 14. La photopolymérisation induit un gain de transparence indéniable entre les échantillons avant et après photopolymérisation pour les deux résines, mais nous pouvons remarquer que, dans le cas de l'UVR6128®, Δn_f étant très faible, l'échantillon est bien plus transparent que celui issu de la photopolymérisation de la résine TMPGE présentant un Δn_f plus élevé.

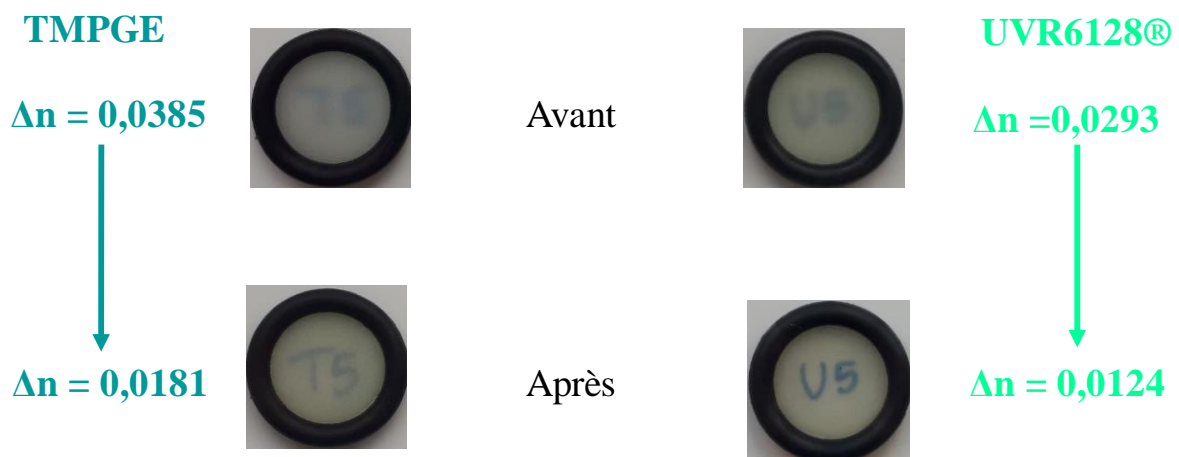


Figure 14 : Échantillons avant et après photopolymérisation durant 2 heures à 30 mW/cm² à 40 °C des résines TMPGE (à gauche) et UVR6128® (à droite) chargées à 50 % massique de B – e = 1,5 mm

Dans la suite de cette partie, nous avons cherché à déterminer si cette différence d'écart d'indice de réfraction entre charge et matrice (induisant potentiellement un gradient de conversion) a un impact sur les propriétés mécaniques des photocomposites.

1. Élaboration des échantillons et analyse DMA

Les formulations étudiées ont été préparées de la même façon que précédemment. Elles ont ensuite été déposées dans un moule en silicone (10 x 40 x 1 mm) et exposées au rayonnement polychromatique intégral de la lampe UV durant deux heures à une intensité de 30 mW/cm² à 254 nm. La photopolymérisation cationique étant reconnue pour se poursuivre après arrêt de l'irradiation, nous avons attendu plusieurs jours avant de procéder aux analyses mécaniques dans le but d'atteindre la conversion plateau.

Des analyses par DSC des échantillons issus de la photopolymérisation du TMPGE et de l'UVR6128® (rampe de température de -25 à 330 °C à 10 °C/min) ont été effectuées afin de mesurer l'enthalpie résiduelle de réaction et déterminer la conversion en fonctions époxydes selon la formule suivante :

$$c(\%) = \frac{\Delta H_{\text{théorique}} - \Delta H_f}{\Delta H_{\text{théorique}}} \times 100$$

avec ΔH_f l'enthalpie de réaction résiduelle après photopolymérisation et $\Delta H_{\text{théorique}}$ l'enthalpie théorique totale d'homopolymérisation de la fonction époxyde ($\Delta H_{\text{théorique}} = -75$ à -100 kJ/mol¹² soit, pour le TMPGE, $\Delta H_{\text{théorique}} = -744$ à -992 J/g et pour l'UVR6128®, $\Delta H_{\text{théorique}} = -95,3$ kJ/mol¹² soit $\Delta H_{\text{théorique}} = -520,1$ J/g). Ces analyses ont été effectuées immédiatement après irradiation et après un vieillissement des échantillons de 24h à TA, les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Conversion obtenue par DSC d'échantillons TMPGE et UVR6128® immédiatement après irradiation (2h – 30 mW/cm² - TA) et après 24h de vieillissement

Temps après irradiation (h)	Conversion TMPGE (%)	Conversion UVR6128® (%)
0	95	75
24	99	97

De façon logique, après deux heures d'irradiation, les analyses DSC montrent que le TMPGE est quasiment totalement converti (95 %) comme le laissent penser les résultats de suivi cinétique en IR. Après 24h de vieillissement, la conversion atteint 99 %. En revanche, dans le cas de l'UVR6128®, après deux heures d'irradiation, la conversion n'est que de 75 %, valeur en accord avec le gradient de conversion observé lors des suivis cinétiques en IR sur des matériaux épais. La postpolymérisation est extrêmement rapide puisque 24h plus tard, l'échantillon montre une conversion quasi-totale (97 %), à l'image du TMPGE. La

postpolymérisation a donc effacé le gradient de conversion (en particulier pour l'UVR6128®), de sorte que nous allons finalement caractériser des matériaux épais complètement réticulés.

Les analyses DMA ont été effectuées en mode encastrement simple, à une fréquence d'oscillation de 1 Hz, en travaillant avec une amplitude de déformation constante de 60 μm et une rampe de température de -25 à 200 °C, à raison de 3 °C/min. La DMA donne des informations primordiales pour la caractérisation d'un matériau. En fonction de la température, les 3 paramètres les plus intéressants sont le module de conservation (E'), le module de perte (E'') et le facteur d'amortissement ($\tan \delta$) dont l'évolution au cours de l'augmentation de la température est présentée Figure 15.

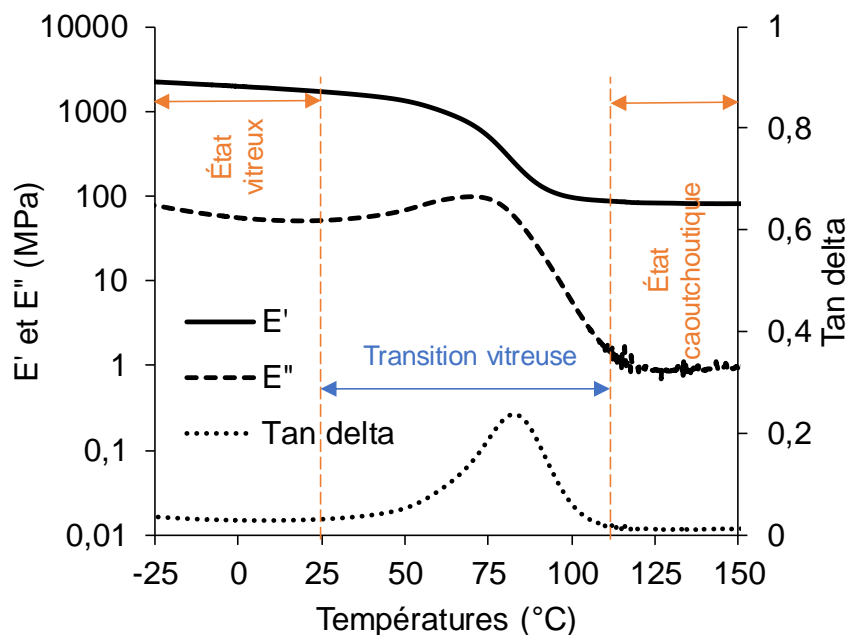


Figure 15 : Analyse DMA de la résine UVR6128® photopolymérisée 2h - TA - $I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

Le module de conservation, ou module élastique, E' est le paramètre le plus important. Il sert principalement à évaluer les effets du taux de charges dans une matrice, mais donne également des informations sur la rigidité du matériau. Lorsque la température augmente, le module de conservation d'un échantillon thermodur diminue progressivement. Nous pouvons distinguer 3 comportements différents du module E' selon l'état du matériau. À basse température, à l'état vitreux, la mobilité dans le matériau est extrêmement faible et les molécules sont étroitement liées. Par conséquent, le module de conservation est élevé. À mesure que la température augmente, la mobilité moléculaire augmente du fait de l'augmentation de volume libre au sein du réseau et entraîne une chute drastique de E' à l'approche de la transition vitreuse. À l'état

caoutchoutique, la mobilité moléculaire est très élevée se traduisant par une valeur plateau de E' très faible.

Le module de perte E'' représente le comportement visqueux du matériau et indique l'énergie dissipée sous forme de chaleur lorsque le matériau est soumis à une contrainte. Un module de perte élevé révèle un comportement visqueux et, par conséquent, des propriétés d'amortissement marquées.

Le facteur d'amortissement $\tan \delta$ correspond au rapport de E' sur E'' et donne également des informations sur l'évolution de la mobilité au sein du réseau ainsi que sur l'homogénéité du matériau. Ainsi, plus $\tan \delta$ est élevé, plus la mobilité au sein du matériau est grande. Par ailleurs, plus la largeur du pic de $\tan \delta$ est faible, plus le matériau est homogène. La température mesurée au maximum de $\tan \delta$ est appelée température de transition mécanique T_α et associée à la température de transition vitreuse T_g .

2. Influence de la taille des charges

Dans un premier temps, nous avons cherché à évaluer l'impact de la taille des charges sur les propriétés mécaniques des photocomposites. L'élaboration de composites à base de TMPGE dans ces conditions d'irradiation polychromatique n'a pas permis d'obtenir des échantillons de géométrie suffisamment contrôlée pour une analyse en DMA, et ce en raison du retrait très important de cette résine pendant la photopolymérisation. L'étude a donc été réalisée uniquement sur la résine UVR6128®. Le taux de charges a été varié de 10 à 50 % massique pour la charge B, et de 1 à 10 % massique pour la charge A90, celle-ci ne pouvant être ajoutée en plus grande quantité du fait de sa faible densité volumique.

Les courbes de variation du module de conservation en fonction de la température pour les deux charges sont présentées Figures 3 et 4 de l'annexe 3. L'évolution du module de conservation E' à 25°C en fonction du taux de charges est représentée sur la Figure 16.

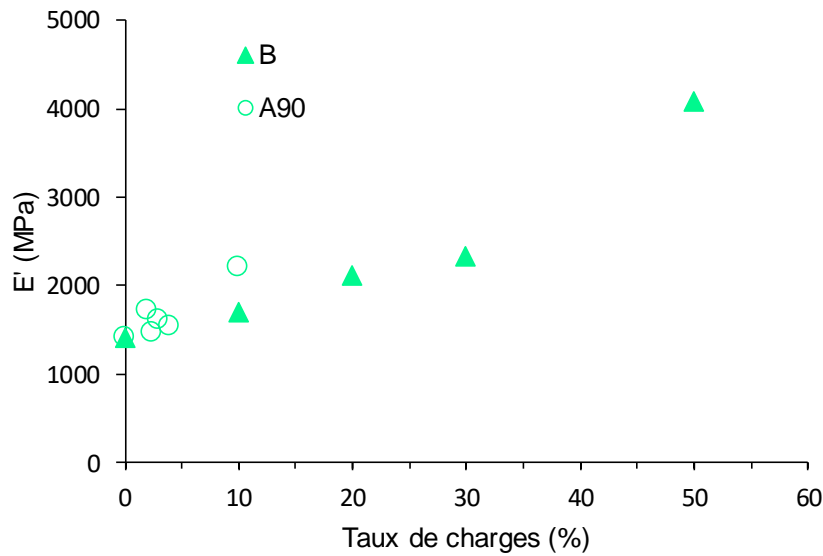


Figure 16 : Évolution du module de conservation E' à 25 °C en fonction du taux de charges A90 et B des photocomposites à base d'UVR6128® - 2 heures d'irradiation à T=40 °C et $I_0 = 13 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

Comme attendu, l'ajout de charges induit une augmentation du module E' , le renfort augmentant la rigidité du matériau par diminution de la mobilité des chaînes de polymères. Nous pouvons remarquer qu'à taux de charges identique (10 % massique), le module de conservation est plus élevé pour l'A90 que pour la charge B (facteur 2,5 par rapport à la résine seule). Pour atteindre une augmentation de module similaire à celle observée en présence de 10 % de NPs, il faut ajouter 30 % massique de la charge de taille micrométrique B. Cependant, le taux de charge micrométrique pouvant être encore supérieur, cela permet d'élaborer des photocomposites présentant des propriétés mécaniques accrues.

Une adaptation de la formule d'Einstein développée par Guth¹³ nous a permis de calculer le module de conservation théorique du photocomposite en fonction de la fraction volumique (V_f) de charges selon la formule suivante : $E'_c = E'_m (1 + 2,5V_f + 14V_f^2)$ avec E'_c le module de conservation du composite et E'_m le module de conservation de la matrice non chargée. La V_f des nanocomposites étant très faible, la comparaison entre la théorie et l'expérience n'est pas pertinente. La comparaison du E' théorique au E' expérimental (Tableau 7) montre des résultats très proches, indiquant une polymérisation homogène.

Tableau 7 : Comparaison des valeurs expérimentale et théorique des modules de conservation E' des photocomposites à base d'UVR6128® en fonction du taux de charges B

Taux de charges (%)	E' théorique (MPa)	E' expérimental (MPa)
0	-	1412
10	1630	1703
20	1986	2113
30	2528	2326
50	4484	4082

Concernant les propriétés thermiques des échantillons élaborés, nous pouvons remarquer qu'il existe un taux de charges critique au-delà duquel l'augmentation de la quantité de charges entraîne une diminution drastique de la $T\alpha$ du matériau (Figure 17). Ce taux de charges critique semble être compris entre 4 et 10 % pour les NPs, et entre 30 et 40 % pour la charge B. Cette diminution peut vraisemblablement s'expliquer par des interactions charge-charge plus importantes que les interactions charge-matrice. En-dessous de ces taux de charges critiques, $T\alpha$ augmente logiquement avec le taux de charges. Cette augmentation est de 5 à 20 °C dans le cas des NPs et de 15 °C pour la charge B.

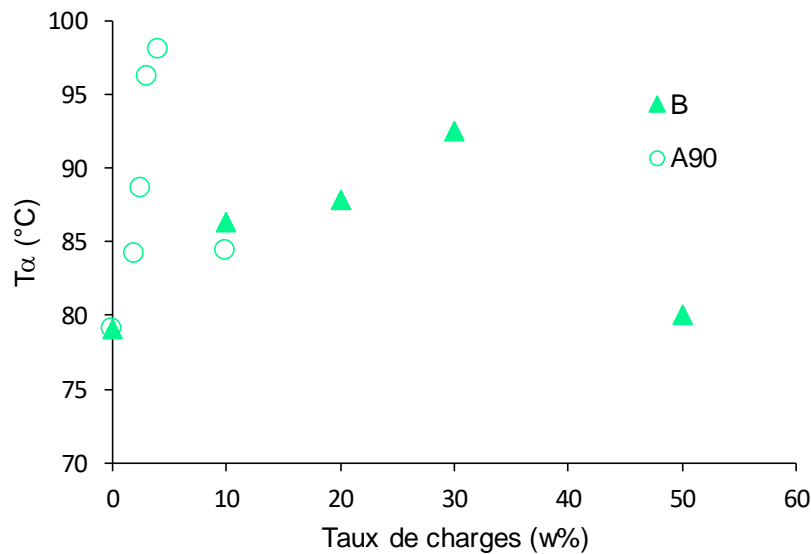


Figure 17 : Évolution de la $T\alpha$ de la résine UVR6128® en fonction du taux de charges A90 et B - 2 heures d'irradiation à $T=40$ °C et $I_0 = 30$ mW/cm² à 254 nm

Les Figure 18 et Figure 19 présentent l'allure des courbes de $\tan \delta$ des photocomposites d'UVR6128® en fonction des taux de charges A90 et B. Nous pouvons observer que les pics de $\tan \delta$ des échantillons chargés d'A90 ne présentent pas tous une allure parfaitement

gaussienne, comme c'est le cas pour l'échantillon non chargé. Cela indique un matériau hétérogène possiblement dû à une mauvaise répartition des charges dans la matrice et/ou à la formation d'agrégats.

En revanche, pour l'UVR6128®, les courbes de $\tan \delta$ ont toutes une allure gaussienne, présument d'un matériau beaucoup plus homogène. De plus, quel que soit le taux de charges, la hauteur du pic $\tan \delta$ est inférieure à celle de la matrice non chargée. Ce constat est classique puisque la mobilité moléculaire au sein de la matrice non chargée est plus importante que dans les composites chargés.

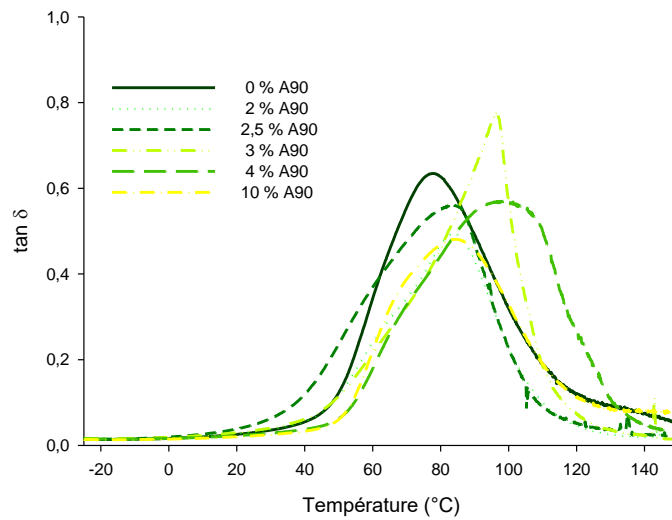


Figure 18 : Évolution de la $\tan \delta$ en fonction de la température d'échantillon à matrice UVR6128® à différents taux de charges A90 après 2 heures d'irradiation

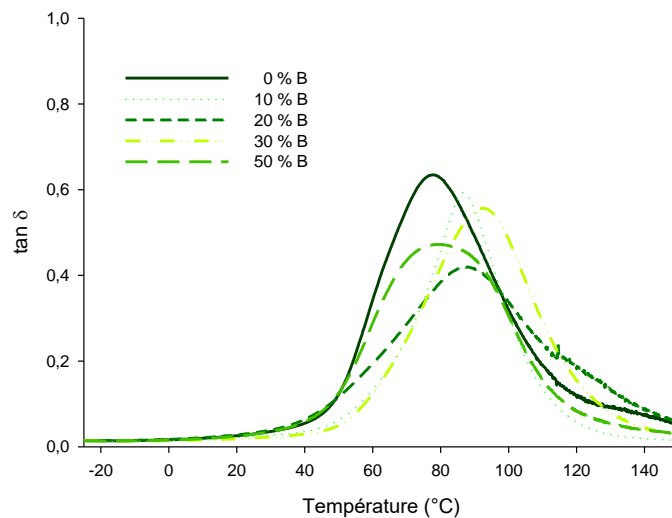


Figure 19 : Évolution de la $\tan \delta$ en fonction de la température d'échantillon à matrice UVR6128® à différents taux de charges B après 2 heures d'irradiation

La hauteur théorique du pic de $\tan \delta$ peut être calculée selon l'équation de Nielsen :^{14,15} $\tan \delta_c = \tan \delta_m (1 - V_f)$ avec V_f la fraction volumique de charges, $\tan \delta_c$ et $\tan \delta_m$ les hauteurs du pic au maximum de $\tan \delta$ respectivement du composite et de la matrice. Des valeurs expérimentales plus faibles que les valeurs théoriques suggèrent une grande interaction interfaciale entre la charge et la matrice et une couche immobile entre ces deux entités.¹⁴

Le Tableau 8 montre que les valeurs expérimentales sont globalement proches des valeurs théoriques. L'interface charge-matrice ne serait donc pas optimale.

Tableau 8 : Hauteur expérimentale et théorique du pic au maximum de $\tan \delta$ d'échantillons à matrice UVR6128® en fonction du taux de charges B

Taux de charges (%)	Théorique	Expérimentale
10	0,60	0,59
20	0,57	0,42
30	0,53	0,56
40	0,48	0,42
50	0,43	0,47

Pour conclure, bien que le module de conservation du matériau soit augmenté, il semble que l'homogénéité des composites soit compromise en présence de NPs. Dans le cas de l'UVR6128®, l'ajout de charges B permet d'améliorer les propriétés mécaniques et ce jusqu'à un taux de charges de 30 % massique. Les valeurs de module E' et de $\tan \delta$ obtenues étant en accord avec les valeurs du modèle théorique, nous pouvons en conclure que le matériau est homogène tant du point de vue polymérisation que dispersion des charges.

3. Influence des conditions d'irradiation

Nous venons de voir que la taille du renfort intégré est un paramètre clé pour un bon compromis entre homogénéité du matériau et propriétés mécaniques. Dans cette partie, nous nous concentrons sur l'influence des conditions de photopolymérisation de la matrice UVR6128® chargée de la silice B. Pour cela, nous avons élaboré des échantillons de la même manière que précédemment, soit durant deux heures sous rayonnement polychromatique en utilisant le filtre (avec une intensité supérieure à 250 mW/cm² à 313 et 365 nm). Les résultats concernant le module de conservation à 25 °C sont présentés Figure 20.

Nous pouvons à nouveau constater que le module de conservation à 25°C des composites augmente logiquement avec le taux de charges quelles que soient les conditions d'irradiation. Cependant, il apparaît que ces valeurs diffèrent selon les conditions d'irradiation. De façon surprenante, les modules les plus faibles correspondent aux échantillons élaborés sans filtre, c'est-à-dire lorsque le rayonnement de longueur d'onde la plus efficace pour le PI i250 (254 nm) est à l'intensité la plus élevée possible. Si on se rapporte aux cinétiques de photopolymérisation (Figure 9), il apparaît que, plus la réaction de photopolymérisation est rapide (sans filtre), moins le module de conservation est élevé. Une réaction rapide semble donc engendrer une perte de rigidité, peut-être en raison d'une différence de densité du matériau final selon les conditions d'irradiation.

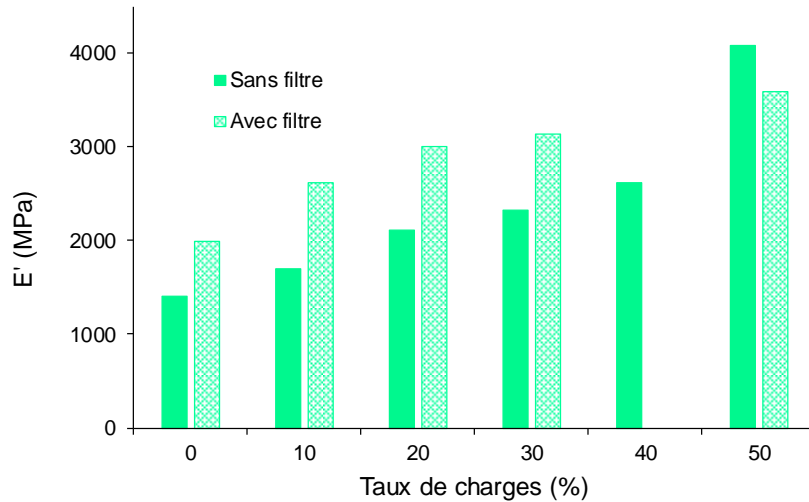


Figure 20 : Modules de conservation à 25 °C des photocomposites à matrice UVR6128® photopolymérisés avec ou sans filtre en fonction du taux de charges B

Enfin, les courbes de variation de $\tan \delta$ (Figure 21) montrent que la photopolymérisation en présence du filtre conduit à des matériaux beaucoup plus homogènes. En effet, les pics de $\tan \delta$ sont quasiment de même hauteur, largeur et allure, et resserrés autour d'une T_{α} voisine de 79 °C.

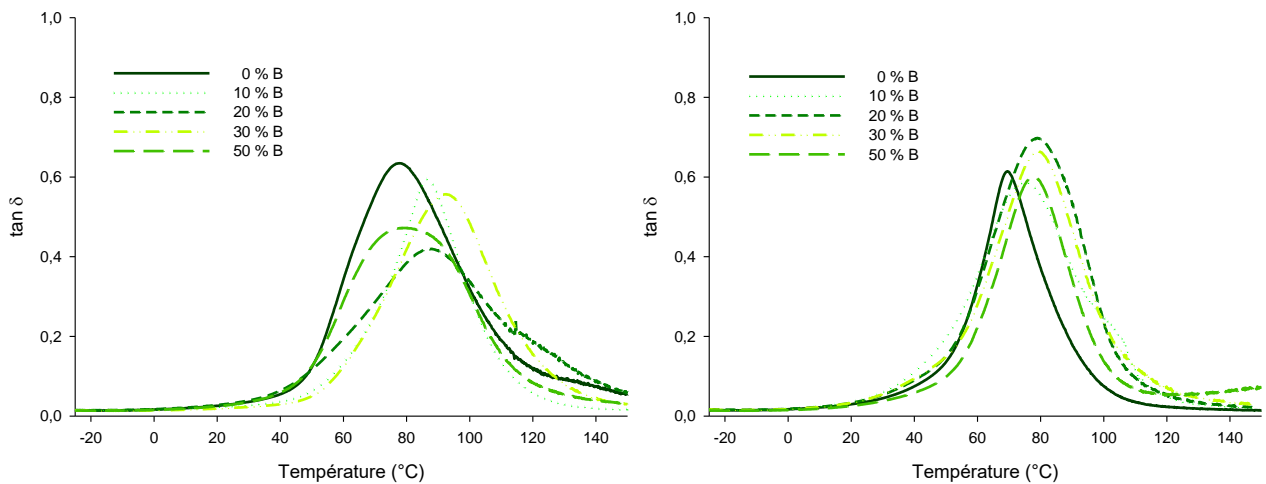


Figure 21 : Évolution des courbes tan δ d'échantillons à matrice UVR6128® photopolymérisés sans filtre (à gauche) et avec filtre (à droite) en fonction du taux de charges B

Pour conclure, il semble donc préférable d'utiliser le filtre pour élaborer des photocomposites homogènes.

4. Influence de la matrice

L'utilisation de ce filtre a par ailleurs permis d'élaborer des échantillons à base de TMPGE en gardant le contrôle de la géométrie de ces derniers. En effet, ce filtre permet de supprimer les bandes d'émission infrarouge de la lampe qui, absorbées par le moule en silicone, induisaient, en plus de l'exothermie de la réaction, un apport de chaleur supplémentaire favorable à la contraction de volume de l'échantillon durant la photopolymérisation.

La caractérisation des propriétés mécaniques des échantillons à matrice TMPGE et UVR6128®, élaborés dans ces conditions est exposée dans les parties suivantes.

Les valeurs de modules de conservation E' mesurées à 25 °C pour les composites à base d'UVR6128® ou de TMPGE et de charge B (cf Figures 5 et 6 de l'annexe 3) sont résumées dans le Tableau 9. Nous pouvons tout d'abord constater que les valeurs de modules de conservation des deux résines non chargées et chargées sont très proches. Encore une fois, dans le cas de l'UVR6128®, plus le taux de charges B augmente, plus E' est élevé, indiquant l'efficacité du renfort sur la rigidité du matériau. En revanche, dans le cas du TMPGE, E' augmente avec le taux de charges mais semble atteindre une valeur plateau à partir de 30 % massique de charges B. Il semble donc qu'il existe un taux de charges maximal efficace limité

à 30 % massique pour renforcer une matrice TMPGE, et que ce ne soit pas le cas pour la résine UVR6128®.

Tableau 9 : Modules de conservation à 25 °C des photocomposites à matrice TMPGE et UVR6128® photopolymérisés en présence du filtre en fonction du taux de charges B

Taux de charges (%)	E' _{UVR6128®} (MPa)	E' _{TMPGE} (MPa)
0	1990	1968
10	2624	2690
20	3009	3205
30	3135	3087
40	-	2771
50	3591	2928

La Figure 22 présente l'allure des courbes de $\tan \delta$ pour les deux types de photocomposites. Les matériaux présentent tous une T_{α} voisine de 79 °C. En revanche, pour le TMPGE, le maximum du pic de $\tan \delta$ est beaucoup plus faible que celui de l'UVR6128®, indiquant une mobilité bien plus importante au sein des photocomposites à matrice UVR6128®. Ceci peut s'expliquer par la fonctionnalité du TMPGE (trifonctionnel) qui conduit à un réseau 3D comportant plus de nœuds de réticulation, et par conséquent, à un réseau plus rigide que l'UVR6128® (bifonctionnel).

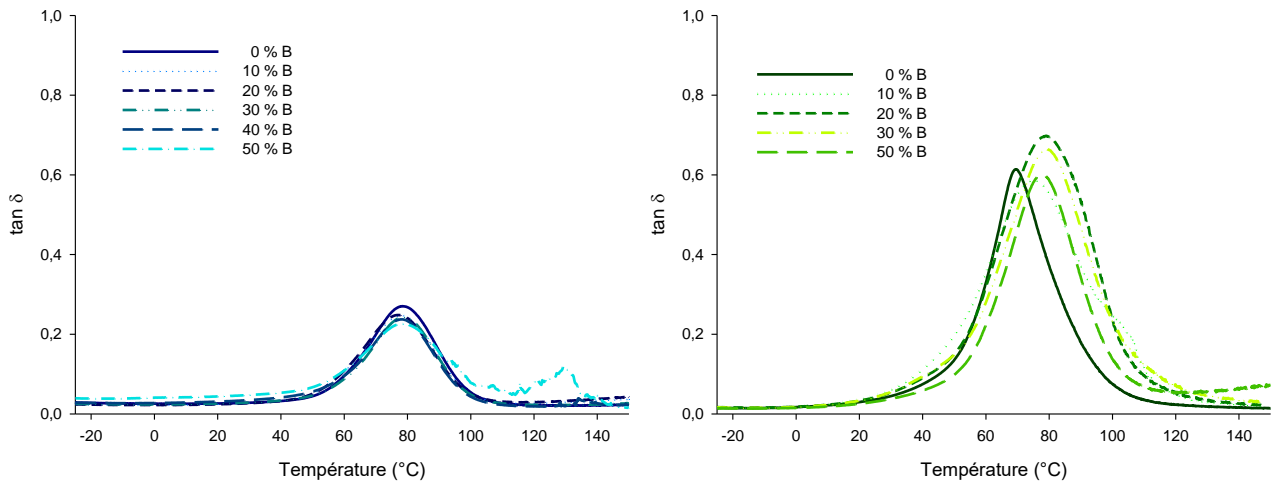


Figure 22 : Évolution des courbes $\tan \delta$ en fonction de la température pour des échantillons à matrice TMPGE (gauche) et UVR6128 (droite) à différents taux de charges B et photopolymérisés en présence du filtre

Finalement, lorsque les valeurs théoriques des hauteurs de pic de $\tan \delta$ sont comparées aux valeurs expérimentales (Figure 23), il s'avère que les valeurs sont très proches pour les deux résines, révélant un matériau réticulé de façon homogène.

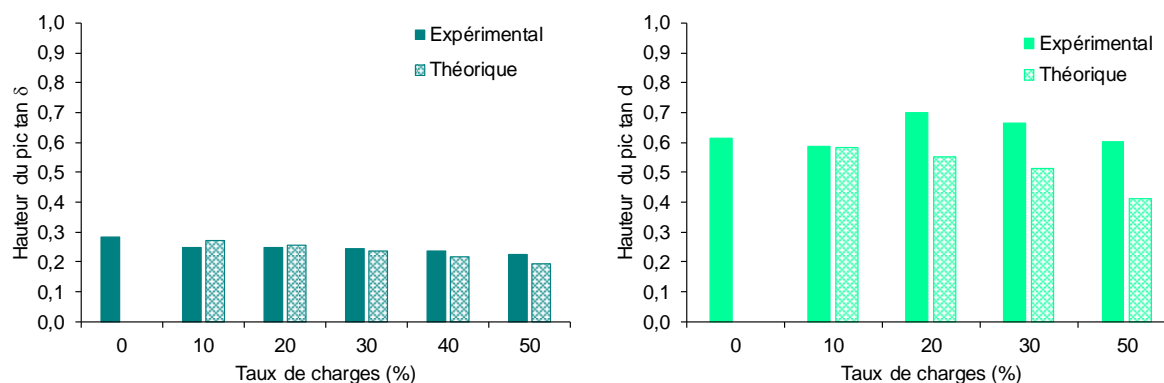


Figure 23 : Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques des hauteurs de pic au maximum de la $\tan \delta$ d'échantillons à matrice TMPGE (à gauche) et UVR6128® (à droite) photopolymérisés en présence du filtre en fonction du taux de charges B

Pour conclure, quelle que soit la résine utilisée, les composites obtenus sont homogènes et présentent une T_{α} aux alentours de 79 °C. La seule différence notable est l'existence, relevée au niveau de l'évolution du module E' , d'un taux de charges maximal efficace de 30 % massique dans le cas du TMPGE.

Conclusion

Les résultats présentés précédemment montrent que l'absorption et la diffusion de la lumière peuvent a priori être des facteurs limitants pour l'élaboration de matériaux photocomposites homogènes dans l'épaisseur. Si le phénomène de diffusion de la lumière peut être atténué en choisissant une charge et une matrice d'indices de réfraction les plus proches possible, il s'avère que, dans le cas des matrices époxydes, le phénomène de postpolymérisation permet d'effacer le gradient de conversion et de contourner cette limitation du procédé de photopolymérisation. Dans la gamme d'épaisseurs étudiées ici, il semble donc tout à fait possible d'élaborer des photocomposites épais à matrice époxyde sous UV.

Concernant la taille des charges, il apparaît que l'emploi de charges micrométriques est plus intéressant comparé aux NPs puisque les matériaux obtenus sont plus homogènes et présentent de meilleures propriétés mécaniques.

Enfin, il s'avère que l'homogénéité des matériaux composites est optimale lorsqu'ils sont élaborés sous un rayonnement limité aux UV-A et UV-B.

Références

1. Aloui, F. *Photopolymérisation de formulations composites : étude de l' évolution des propriétés optiques*. (Thèse de l'Université de Rouen Normandie, 2015).
2. Aloui, F., Lecamp, L., Lebaudy, P. & Burel, F. Photopolymerization of an Epoxy Resin: Conversion and Temperature Dependence of its Refractive Index. *Macromol. Chem. Phys.* **217**, 2063–2067 (2016).
3. Philipp, M., Müller, U., Gervais, P. C., Wehlack, C., Possart, W., Sanctuary, R., Klee, J. E. & Krüger, J. K. Influence of nanoparticles on the coupling between optical dipoles in epoxy-silica nanocomposites during network formation. *J. Adhes.* **88**, 566–588 (2012).
4. Kongparakul, S., Kornprasert, S., Suriya, P., Le, D., Samart, C., Chantarasiri, N., Prasassarakich, P. & Guan, G. Progress in Organic Coatings Self-healing hybrid nanocomposite anticorrosive coating from epoxy/modified nanosilica/perfluorooctyl triethoxysilane. *Prog. Org. Coatings* **104**, 173–179 (2017).
5. Xu, H., Yu, T. & Li, M. Process optimization on reaction between 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) and mesoporous silica using response surface methodology. *J. Chem. Pharm. Res.* **5**, 1462–1466 (2013).
6. Isin, D., Kayaman-Apohan, N. & Güngör, A. Preparation and characterization of UV-curable epoxy/silica nanocomposite coatings. *Prog. Org. Coatings* **65**, 477–483 (2009).
7. Banjanac, K., Mihailović, M., Prlainović, N., Čorović, M., Carević, M., Marinković, A. & Bezbradica, D. Epoxy-silanization - tool for improvement of silica nanoparticles as support for lipase immobilization with respect to esterification activity. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **91**, 2654–2663 (2016).
8. Mohammadi, M., Habibi, Z., Dezvarei, S., Yousefi, M. & Ashjari, M. Selective enrichment of polyunsaturated fatty acids by hydrolysis of fish oil using immobilized and stabilized *Rhizomucor miehei* lipase preparations. *Food Bioprod. Process.* **94**, 414–421 (2015).
9. Babaki, M., Yousefi, M., Habibi, Z., Brask, J. & Mohammadi, M. Preparation of highly reusable biocatalysts by immobilization of lipases on epoxy-functionalized silica for production of biodiesel from canola oil. *Biochem. Eng. J.* **101**, 23–31 (2015).
10. Perro, A. Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de

- fonctionnalité de surface contrôlées. 1–192 (2006).
11. Nowak, D., Ortyl, J., Kamińska-Borek, I., Kukuła, K., Topa, M. & Popielarz, R. Photopolymerization of hybrid monomers: Part I: Comparison of the performance of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers. *Polym. Test.* **64**, 313–320 (2017).
 12. Brandrup, J. & Immergut, E. *Polymer Handbook*. (Wiley & Sons, 1975).
 13. Guth, E. Theory of filler reinforcement. *J. Appl. Phys.* **16**, 20–25 (1945).
 14. Idicula, M., Malhotra, S. K., Joseph, K. & Thomas, S. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. *Compos. Sci. Technol.* **65**, 1077–1087 (2005).
 15. Vasudevan, A., Senthil Kumaran, S., Naresh, K. & Velmurugan, R. Experimental and analytical investigation of thermo-mechanical responses of pure epoxy and carbon/Kevlar/S-glass/E-glass/epoxy interply hybrid laminated composites for aerospace applications. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **23**, 591–605 (2018).



Chapitre 4

ÉLABORATION DE PHOTOCOMPOSITES PAR RICFP

Introduction

Le chapitre précédent a montré que, même si un gradient de polymérisation existe après irradiation d'un composite époxyde épais en raison des phénomènes d'absorption et/ou de diffusion de la lumière dans l'épaisseur, celui-ci est fortement voire complètement atténué après quelques jours de vieillissement par postpolymérisation, ce qui peut s'avérer relativement long.

Durant les années où ces travaux de thèse ont été menés, d'autres groupes ont publié des travaux portant sur le procédé original de RICFP (cf chapitre 1) et font état de résultats impressionnants pour photopolymériser rapidement (quelques minutes) des matériaux composites à matrice époxyde sur plusieurs centimètres d'épaisseur.¹⁻⁹ Cette grande efficacité nous a interpellés et nous avons décidé d'appliquer ce procédé aux systèmes sélectionnés précédemment afin de le comparer avec les résultats obtenus avec le procédé purement photochimique. Cette courte étude a été réalisée en fin de thèse en vue d'ouvrir de nouvelles perspectives.

Pour rappel, le procédé RICFP (Figure 1) tire profit de la chaleur générée par l'exothermie de la réaction de photopolymérisation pour décomposer un amorceur radicalaire thermique. Les radicaux ainsi formés peuvent réagir avec le photoamorceur inatteignable par le rayonnement UV dans l'épaisseur pour former à nouveau des cations dans le milieu et ainsi poursuivre la polymérisation par propagation d'un front thermique.

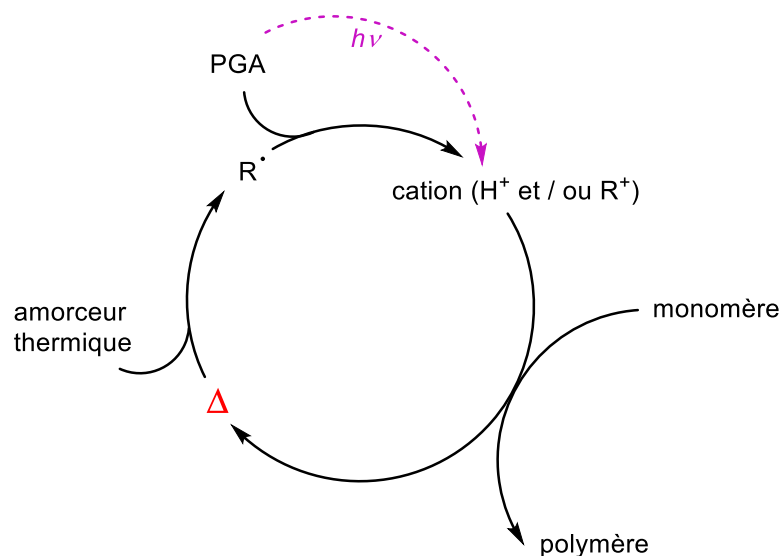


Figure 1 : Schéma du principe de la RICFP¹

La RICFP nécessite l'emploi d'un PGA et d'un RTI (Radical Thermal Initiator). Le RTI le plus utilisé dans les travaux publiés est le TPED (1,1,2,2-tétraphényl-1,2-éthanediol) présenté Figure

2. Il est souvent associé au PGA IOC8-Sb (cf Figure 38 du chapitre 1) mais n'a jamais été jusqu'alors combiné à l'i250. La première partie de cette étude va donc avoir pour objectif de vérifier l'efficacité du couple i250/TPED pour amorcer la RICFP. Dans la seconde partie, nous élaborerons des échantillons épais et chargés par ce procédé et caractériserons leurs propriétés mécaniques.

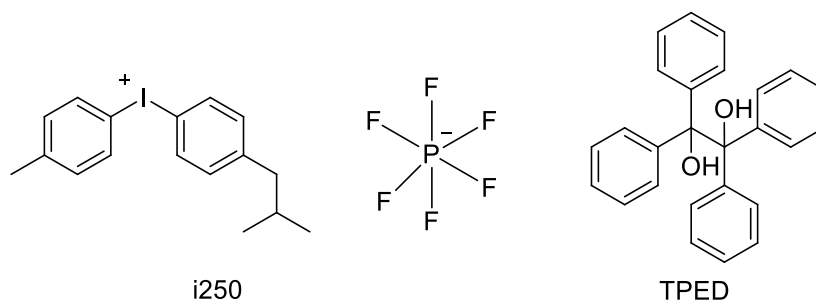


Figure 2 : Structures chimiques de l'i250 et du TPED

I. Étude de l'efficacité du couple i250/TPED comme système amorceur de RICFP

1. Préparation des formulations

L'i250 et le TPED sont ajoutés à hauteur de 2 % molaire chacun (soit l'équivalent de 3 % massique d'i250 et 2 % massique de TPED) à la résine époxyde (TMPGE ou UVR6128®). Une quantité minimale de dichlorométhane est ajoutée afin de dissoudre le TPED. La formulation est placée sous agitation magnétique à 50 °C durant 10 min, puis une nuit sous vide à 40 °C afin d'évaporer le solvant. La formulation est ensuite appliquée en couche mince sur la cellule ATR de l'IR (environ 10 µm d'épaisseur) puis recouverte d'un film de PE et d'un disque de quartz pour aplanir la formulation de façon homogène et répétable sur la cellule. Concernant la photopolymérisation d'échantillons épais, comme dans les chapitres précédents, la formulation est déposée dans un joint en silicone d'épaisseur contrôlée.

2. Étude des cinétiques de photopolymérisation

Le suivi cinétique de la photopolymérisation a été effectué par infrarouge, à 40 °C sous le rayonnement polychromatique complet de la lampe, avec une intensité $I_0 = 63 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm. Les résultats obtenus sur couche mince avec et sans TPED sont présentés Figure 3 dans le cas du TMPGE.

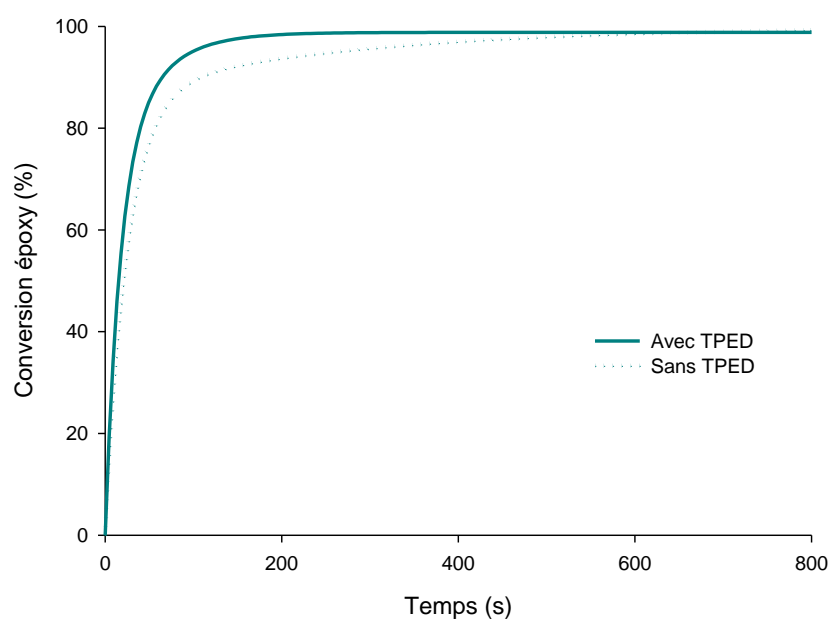


Figure 3 : Cinétiques de photopolymérisation du TMPGE en présence d'i250 avec et sans TPED - $T=40 \text{ °C}$, $I_0 = 63 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

Nous pouvons constater que la cinétique de réaction est légèrement plus rapide en présence de TPED. La chaleur générée par l'exothermie de la réaction permet d'activer le TPED qui réagit avec l'i250 parallèlement à la photolyse de ce dernier, expliquant l'accélération de la cinétique en présence du TPED.

Nous avons également fait varier le temps d'irradiation de 10 secondes à une irradiation continue de 20 min (Figure 4).

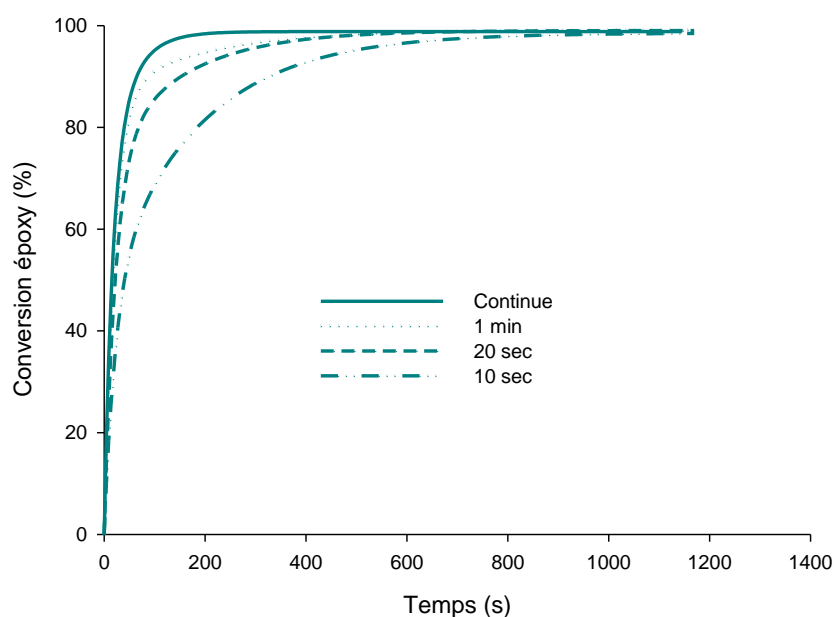


Figure 4 : Cinétiques de photopolymérisation de la résine TMPGE en présence d'i250 et de TPED à différents temps d'irradiation – T=40 °C, I₀=63 mW/cm² à 254 nm

Nous pouvons constater que, quel que soit le temps d'irradiation, la conversion finale est toujours de 100 %. Cependant, plus le temps d'irradiation est long, plus cette conversion maximale est atteinte rapidement.

Alors que nous avons pu étudier les cinétiques de photopolymérisation du TMPGE en présence d'i250 seul sur des échantillons épais, ceci n'a pas été possible avec le système amorceur i250/TPED. En effet, du fait de l'accélération de la vitesse de la réaction induite par la présence du TPED, le phénomène de retrait est beaucoup plus important, ce qui rend impossible les analyses IR.

Les études sur échantillons épais ont donc été menées sur l'UVR6128®. La Figure 5 présente les résultats obtenus avec et sans TPED. Nous pouvons remarquer que la formulation contenant du TPED présente une conversion finale quasiment deux fois plus importante que la formulation sans TPED (65 % contre moins de 35 % sans TPED). La diffusion de la chaleur (due à l'exothermie de la réaction) permet de décomposer le TPED qui peut activer la réaction en profondeur. Ces résultats démontrent bien l'efficacité du système i250/TPED pour amorcer la RICFP.

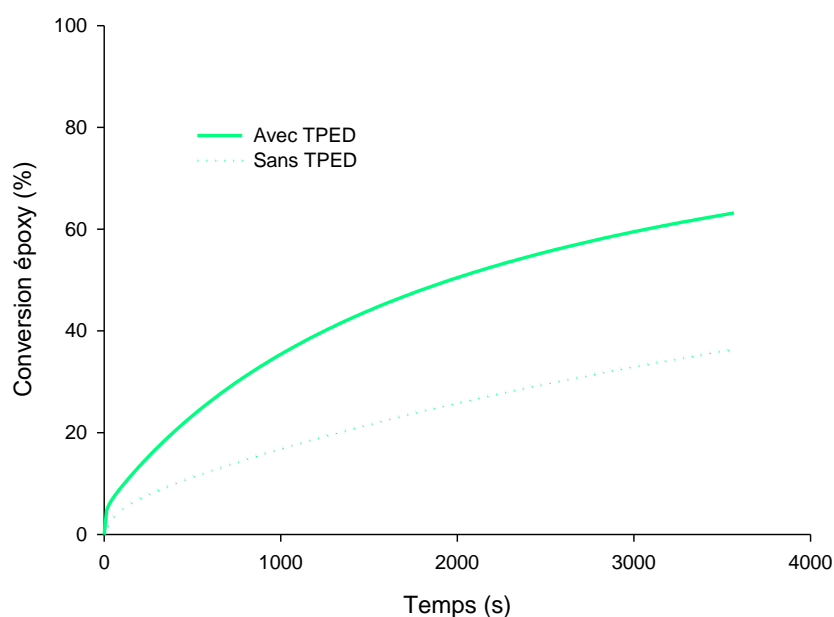


Figure 5 : Cinétiques de photopolymérisation de l'UVR6128® en présence d'i250 avec et sans TPED – $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I_0 = 63\text{ mW/cm}^2$ à 254 nm , $e = 1,7\text{ mm}$

3. Influence du temps d'irradiation

Dans l'optique d'élaborer des photocomposites épais réticulés rapidement, nous avons cherché à optimiser les conditions de photopolymérisation. C'est pourquoi nous avons fait varier le temps d'irradiation des échantillons épais de 20 minutes à une irradiation continue. Les résultats sont présentés Figure 6.

Ici encore, nous pouvons constater qu'une irradiation continue est plus intéressante puisque plus l'irradiation est longue, plus la conversion finale est élevée. Par ailleurs, l'arrêt de l'irradiation se matérialise par une rupture de la pente de la courbe de conversion, indiquant une diminution brutale de la vitesse de réaction, bien que la réaction se poursuive. Lorsque l'irradiation cesse, la photolyse de l'i250 est stoppée mais la chaleur générée par la réaction sous UV permet la décomposition du TPED qui peut ainsi activer l'i250. La réaction de polymérisation peut donc se poursuivre mais à une vitesse plus faible.

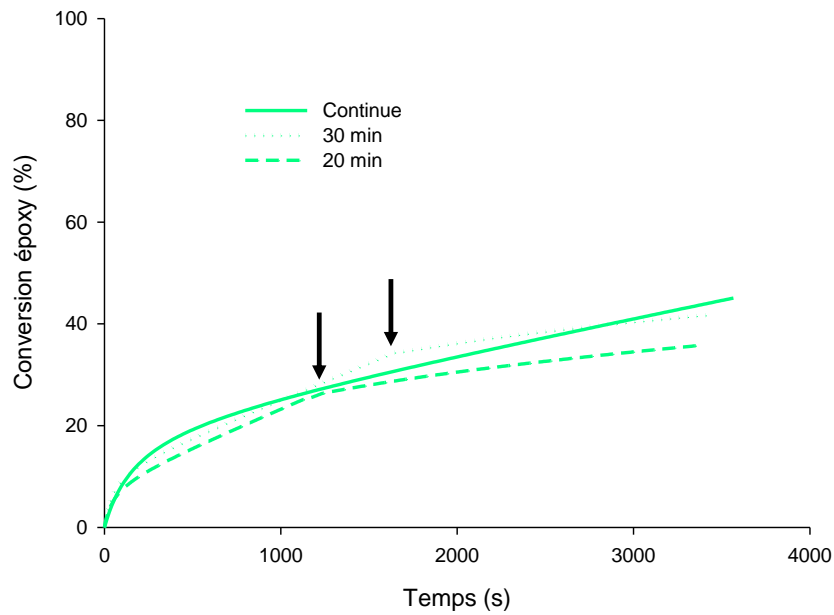


Figure 6 : Cinétiques de photopolymérisation de l'UVR6128® en présence d'i250 et de TPED à différents temps d'irradiation - $T = 40\text{ °C}$, $I_0 = 63\text{ mW/cm}^2$ à 254 nm , $e = 1,7\text{ mm}$

4. Conclusion

Pour conclure, le couple i250/TPED est efficace pour amorcer la RICFP des résines époxydes. En couche mince, les expériences menées ont montré que la présence de TPED accélère quelque peu la cinétique de la réaction du fait de l'exothermie de la réaction de photopolymérisation. Dans le cas des matériaux épais, il apparaît que le système d'amorçage de la RICFP est utilisable pour la résine UVR6128®. En revanche, dans le cas de la résine TMPGE, le couple i250/TPED augmente le retrait du TMPGE durant la polymérisation, rendant difficile le suivi de la réaction.

II. Élaboration et caractérisation de composites épais par RICFP

1. Influence de la présence de charges

Deux formulations d'UVR6128® chargées à 30% massique de charge B avec et sans TPED ont été photopolymérisées dans les mêmes conditions qu'énoncées précédemment (Figure 7).

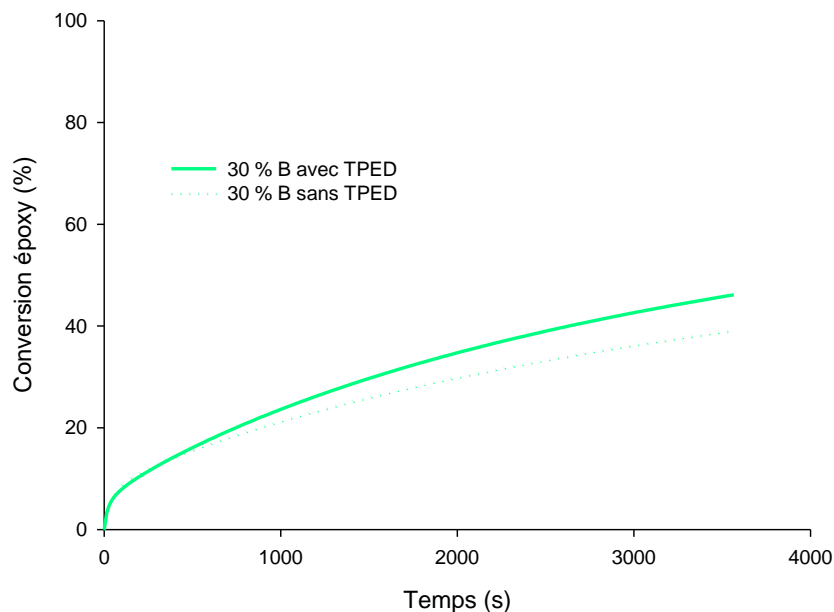


Figure 7 : Cinétiques de photopolymérisation de l'UVR6128® chargé à 30% massique de B en présence d'i250 avec et sans TPED à différents taux de charges - $T = 40\text{ °C}$, $I_0 = 63\text{ mW/cm}^2$ à 254 nm, $e = 2,3\text{ mm}$

L'accélération de la réaction constatée en l'absence de charges (Figure 5) est également observée en présence de charges mais de façon moins marquée. En raison de la faible conductivité thermique de la charge, la propagation de la chaleur dans l'épaisseur de l'échantillon chargé est défavorisée, limitant l'action du TPED et ralentissant la cinétique de la réaction.⁸

De plus, quel que soit le taux de charges, les cinétiques de polymérisation sont sensiblement voisines (Figure 8). Rappelons que l'introduction de charges n'a que très peu d'impact sur la cinétique de photopolymérisation de l'UVR6128®, du fait du faible écart d'indice de réfraction entre la résine et la charge B induisant peu de diffusion de la lumière (cf chapitre 3). La présence du TPED ne modifie en rien ce comportement.

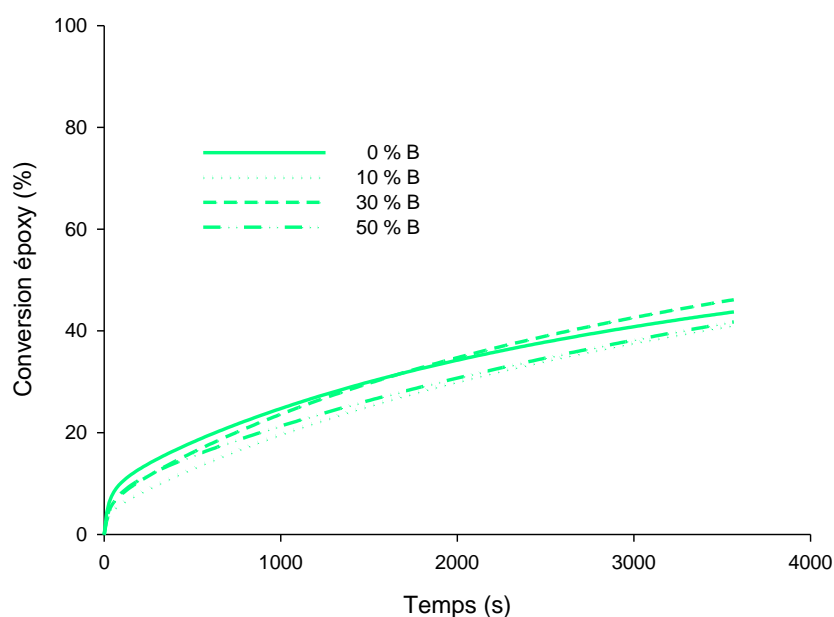


Figure 8 : Cinétiques de photopolymérisation de l'UVR6128® en présence d'i250 et de TPED à différents taux de charges – T = 40 °C, I₀ = 63 mW/cm² à 254 nm, e = 2,3 mm

2. Propriétés mécaniques

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des photocomposites produits par RICFP, nous avons procédé à des analyses en DMA. Pour ce faire, les formulations ont été placées dans un moule en silicone, puis irradiées 20 minutes ou une heure sous le rayonnement polychromatique de la lampe Hamamatsu (sans filtre). Les échantillons ont été caractérisés en DMA 24h après l'irradiation selon les mêmes conditions que celles exposées dans le chapitre 3.

1) Influence du taux de charges

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence du taux de charges sur le module de conservation E' (Figure 9) et la tan δ (Figure 10) des échantillons à matrice UVR6128®.

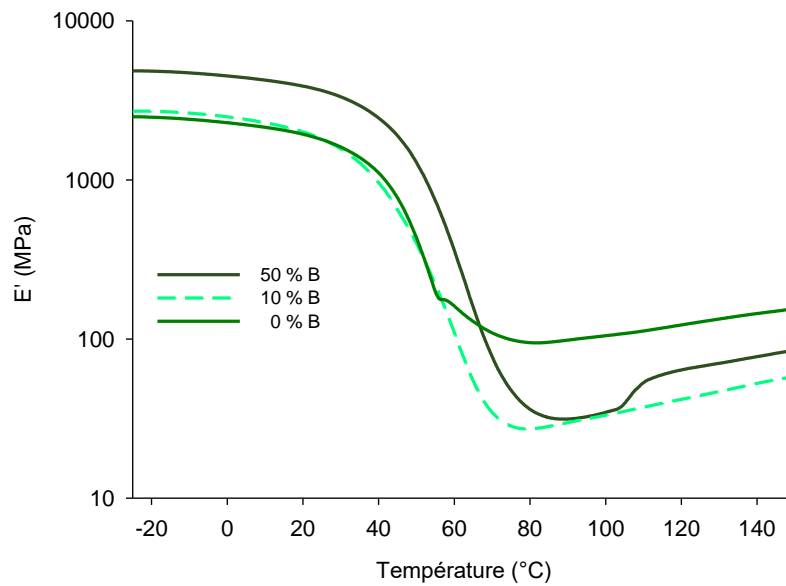


Figure 9 : Évolution des modules de conservation E' en fonction de la température pour des échantillons à matrice UVR6128® à différents taux de charges B et photopolymérisées durant 60 min – $I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm - TA - e = 1 mm

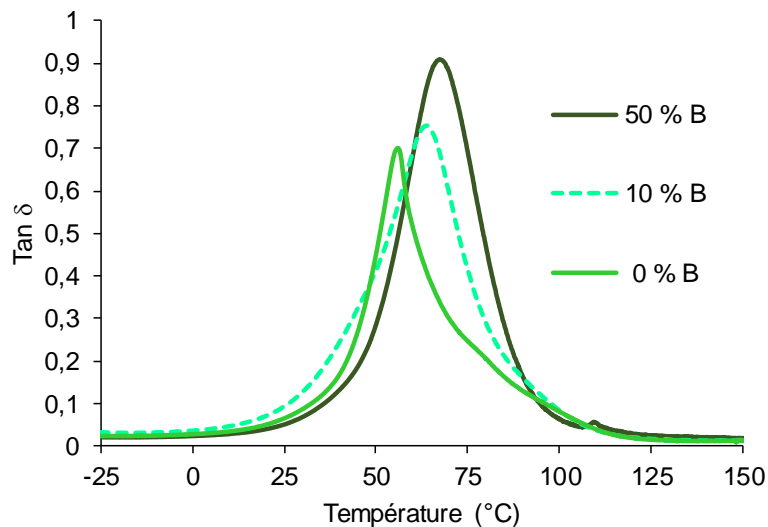


Figure 10 : Évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour des échantillons à matrice UVR6128® à différents taux de charges B et photopolymérisées durant 60 min – $I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm - TA - e = 1 mm

Comme attendu, plus le taux de charges est élevé, plus le module E' est grand. Les courbes de $\tan \delta$, quant à elles montrent que la température de transition mécanique $T\alpha$ augmente légèrement avec le taux de charges du fait de la diminution de mobilité des chaînes macromoléculaires dans le milieu chargé. Ce phénomène sera discuté plus en détail dans la partie III de ce chapitre.

2) Influence du temps d'irradiation

La RICFP est reconnue pour la rapidité d'obtention d'échantillons épais (cf chapitre 1). Ainsi, il suffit de quelques minutes (en fonction des conditions d'irradiation) pour polymériser plusieurs centimètres de résine époxyde. Nous avons donc cherché à déterminer si nous pouvions réduire le temps de polymérisation, bien plus long dans notre cas. De plus, bien que les analyses cinétiques portant sur le temps d'irradiation (Figure 6) montrent qu'une irradiation continue est préférable, l'écart de conversion finale entre les échantillons irradiés une heure et 20 minutes n'est que de 10 %. Pour cela, nous avons analysé des échantillons à matrice UVR6128® chargée à 50 % massique de B avec des temps d'irradiation de 20 et 60 minutes.

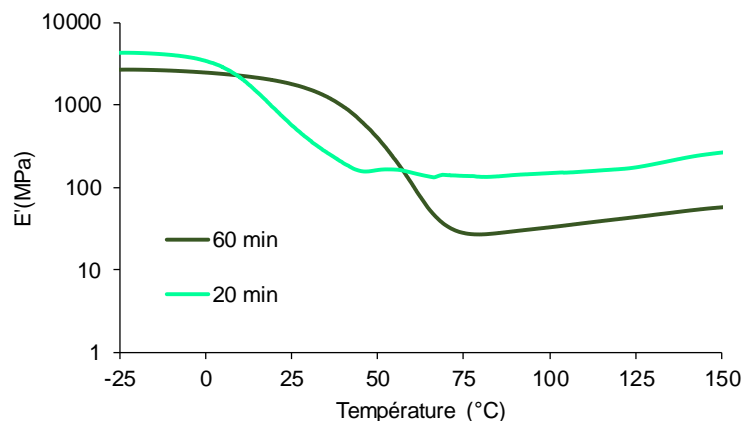


Figure 11 : Évolution des modules de conservation E' en fonction de la température pour des échantillons à matrice UVR6128® chargée à 50% massique de charges B pour différents temps d'irradiation – $I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm - TA - e = 1 mm

Les résultats concernant l'évolution du module de conservation E' (Figure 11) sont surprenants. En effet, à basse température (-25 °C), le module de conservation de l'échantillon irradié 20 minutes est plus élevé que celui de l'échantillon irradié 60 minutes. Logiquement, les résultats devraient être inversés. Cependant, nous pouvons également constater que la chute du module de conservation est observée à plus basse température pour l'échantillon irradié 20 minutes.

Les courbes de $\tan \delta$ (Figure 12) montrent par ailleurs deux transitions mécaniques clairement identifiables dans le cas du composite irradié seulement 20 minutes, indiquant un réseau très hétérogène dû à une réticulation du matériau incomplète. La transition observée aux environs de 70 °C peut être attribuée aux domaines les plus réticulés (vraisemblablement ceux réticulés par voie photochimique donc sur la face de l'échantillon ayant été exposée aux UV). La seconde

transition observée vers 25-30 °C correspondrait alors aux domaines plus faiblement réticulés (zones de l'échantillon non exposées aux UV et où l'activation thermique n'a pas été suffisante). En revanche, pour l'échantillon irradié 60 min, le pic de $\tan \delta$ est monomodal et moins large, indiquant dans ce cas une réticulation homogène du matériau.

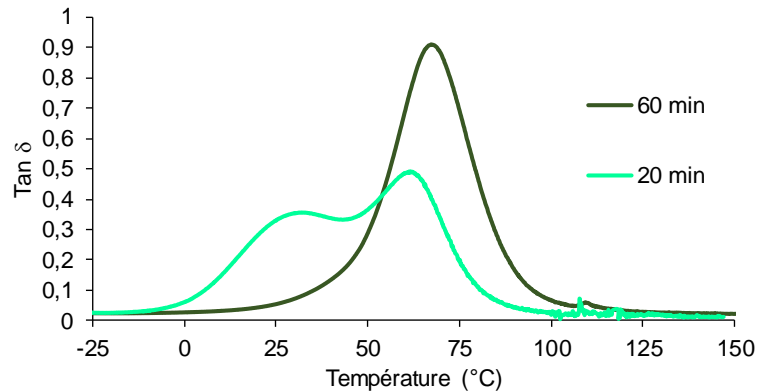


Figure 12 : Évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour des échantillons à matrice UVR6128® chargée à 50 % massique de charges B à différents temps d'irradiation – $I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm - TA - e = 1 mm

III. Comparaison des procédés de photopolymérisation

Dans cette partie, nous allons comparer les propriétés mécaniques des échantillons à matrice UVR6128® élaborés par PCROP avec les échantillons issus de la RICFP. Rappelons que dans le cas de la PCROP, le temps d'irradiation a été fixé à 2 heures. Dans le cas de la RICFP, nous allons nous intéresser aux échantillons irradiés durant une heure.

Les résultats concernant le module de conservation E' sont exposés Figure 13. Dans un premier temps, nous pouvons constater que, globalement, le module de conservation des échantillons élaborés par RICFP est légèrement plus élevé mais son évolution en fonction de la température est sensiblement la même. Il semble donc que la RICFP soit tout aussi efficace que la PCROP en termes de rigidité des matériaux, et ce avec un temps d'irradiation plus court probablement compensé par l'amorçage thermique induit par la présence de TPED dans les formulations.

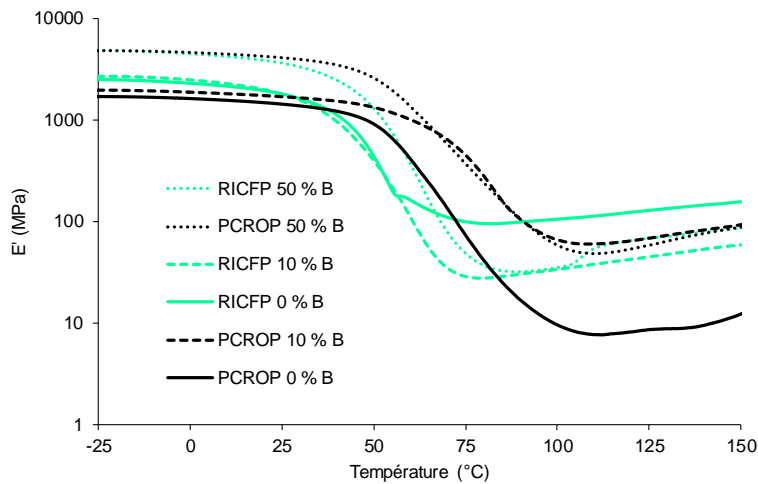


Figure 13 : Évolution du module de conservation en fonction de la température pour des photocomposites à matrice UVR6128® photopolymérisés par RICFP ou par PCROP en présence de différents taux de charges B – $I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm - TA - e = 1 mm

En revanche, la Figure 14 montre que, dans le cas de la PCROP, la T_{α} des matériaux est constante et centrée autour de 80 °C quel que soit le taux de charges, alors que, dans le cas de la RICFP, la T_{α} augmente avec le taux de charges, phénomène significatif d'une diminution de la mobilité dans le réseau induite par la présence d'une quantité de charges de plus en plus importante. Ceci semble indiquer que les matériaux ne sont finalement pas réticulés de façon optimale.

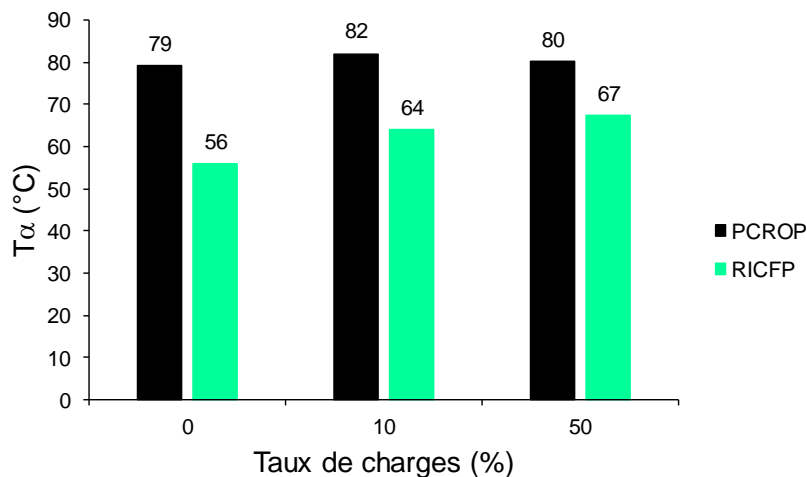


Figure 14 : T_{α} d'échantillons à matrice UVR6128® polymérisés par PCROP et par RICFP pour différents taux de charges B

Ceci se répercute au niveau de l'allure des courbes de $\tan \delta$ (Figure 15). Dans le cas de la PCROP, la hauteur du pic de $\tan \delta$ est plus faible pour les matériaux chargés que pour la résine seule, indiquant une interface charge matrice de qualité. En revanche, dans le cas de la RICFP, nous pouvons constater le phénomène inverse. L'interface entre les charges et la matrice ne semble donc pas optimale.

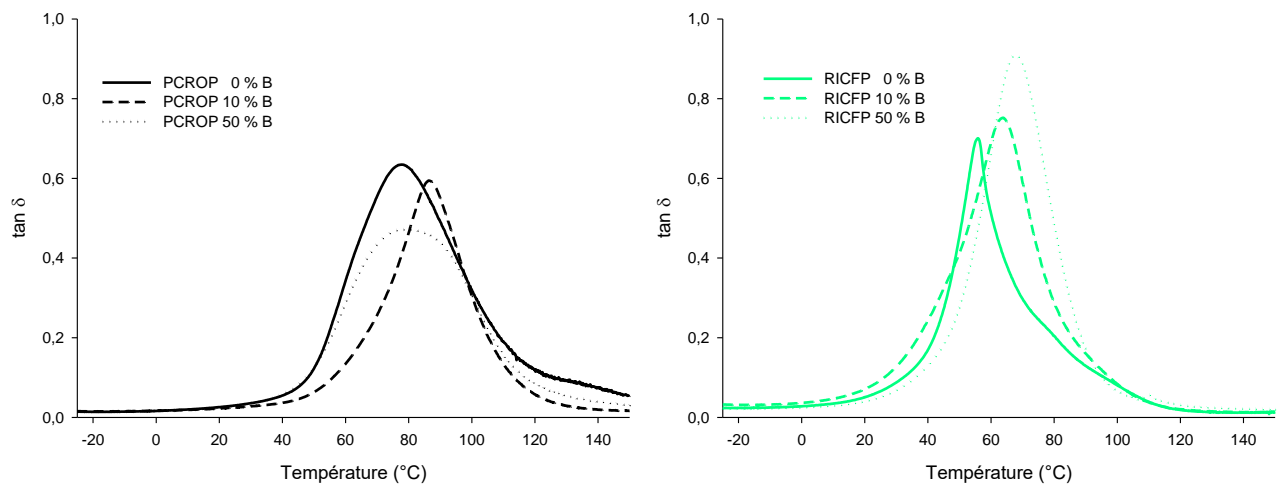


Figure 15 : Évolution de $\tan \delta$ d'échantillons à matrice UVR6128® polymérisés par PCROP (gauche) et par RICFP (droite) pour différents taux de charges B – $I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm - TA - e = 1 mm

Ces résultats sont enfin confirmés par la comparaison de la hauteur du pic de $\tan \delta$ expérimentale à la valeur théorique (Figure 16). En effet, dans le cas de la PCROP, les valeurs expérimentales sont tout à fait en accord avec les valeurs théoriques, comme mentionné dans le chapitre 3 alors que, dans le cas de la RICFP, elles divergent par rapport aux valeurs théoriques de manière de plus en plus marquée avec le taux de charges.

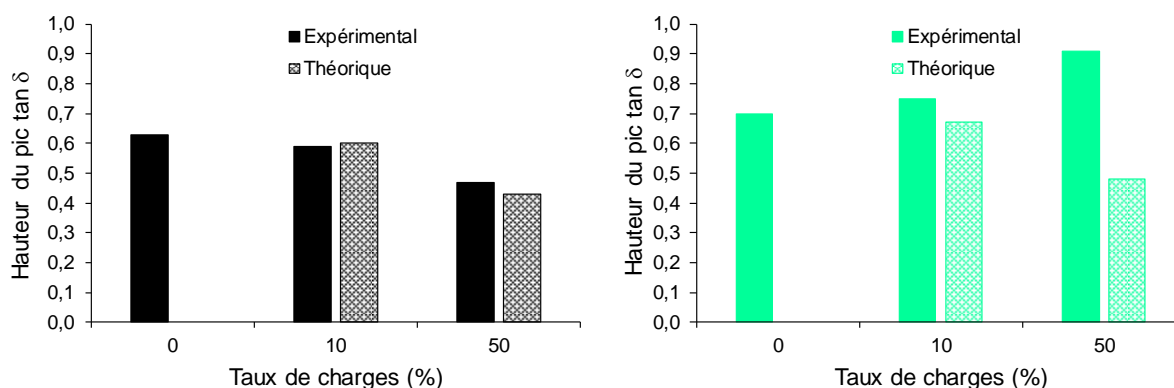


Figure 16 : Comparaison des hauteurs expérimentale et théorique du pic de tan δ pour des échantillons à matrice UVR6128® polymérisés par PCROP et RICFP à différents taux de charges – $I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm - TA - e = 1 mm

Cette réticulation incomplète des photocomposites obtenus par RICFP a été confirmée par des analyses DSC (Tableau 1). Après une heure d'irradiation, l'échantillon n'est converti qu'à 65 % tandis que deux heures d'irradiation permettent d'atteindre une conversion de 79 %, valeur légèrement plus élevée que celle observée après 2h d'irradiation par PCROP (75 % cf Tableau 6 chapitre 3), ce qui peut être attribué à la présence de TPED bénéfique à la réaction (Figure 5).

Tableau 1 : Conversion obtenue par DSC d'échantillons UVR6128® non chargés produits par RICFP après différents temps d'irradiation – $I_0 = 30 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm - TA - e = 1 mm

Temps d'irradiation (h)	Conversion (%)
1	65
2	79

Or, nous avons vu dans le chapitre précédent (chapitre 3 Tableau 6), que la postpolymérisation de l'UVR6128® (irradié 2h) est importante puisqu'après 24h de vieillissement, nous avons mesuré un gain de 22% de conversion, pour une conversion finale de 97%. Il apparaît donc ici qu'un vieillissement de 24h ne soit pas suffisant, dans le cas d'une irradiation d'une heure, pour que la postpolymérisation se montre aussi efficace que dans le cas d'échantillons irradiés durant deux heures. Il est probable que, dans le cas d'échantillons irradiés 2h, les 24h de vieillissement aient été suffisantes pour une conversion complète des échantillons par postpolymérisation. Malheureusement, nous n'avons pas eu le temps de réaliser les expériences permettant de confirmer cela.

Conclusion

Cette étude a tout d'abord permis de montrer l'efficacité du couple i250/TPED pour amorcer la RICFP de résines époxydes. Comparé à la PCROP amorcée par l'i250 seul, la présence de TPED en RICFP améliore les cinétiques et conversions des résines aussi bien en l'absence qu'en présence de charges. L'effet bénéfique du TPED est cependant atténué en présence de charges car celles-ci sont de mauvaises conductrices de la chaleur émise par la réaction photoamorcée.

Le phénomène de postpolymérisation qui avait permis d'effacer le gradient de conversion en PCROP après 24 de vieillissement des matériaux s'est avéré moins efficace dans le cas de la RICFP, vraisemblablement en raison d'un temps d'exposition aux UV trop court que n'a pas pu compenser l'amorçage thermique de la réaction par le TPED. Il en a résulté une hétérogénéité de polymérisation qui a pu être observée au niveau des analyses des propriétés mécaniques des matériaux obtenus.

Ces résultats restent cependant intéressants et méritent de plus amples investigations ainsi qu'une optimisation des conditions d'élaboration des composites (augmentation du temps d'irradiation, utilisation d'un rayonnement filtré, modulation du taux de charges). Ils nous laissent penser qu'à temps d'irradiation équivalent, il serait possible d'obtenir des matériaux comparables en termes de conversion et de propriétés mécaniques aussi bien par PCROP que par RICFP.

Références

1. Knaack, P., Klikovits, N., Tran, A. D., Bomze, D. & Liska, R. Radical induced cationic frontal polymerization in thin layers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **57**, 1155–1159 (2019).
2. Hennessy, M. G., Vitale, A., Matar, O. K. & Cabral, J. T. Controlling frontal photopolymerization with optical attenuation and mass diffusion. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **91**, 14–18 (2015).
3. Bomze, D., Knaack, P., Koch, T., Jin, H. & Liska, R. Radical induced cationic frontal polymerization as a versatile tool for epoxy curing and composite production. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **54**, 3751–3759 (2016).
4. Bomze, D., Knaack, P. & Liska, R. Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C-C labile compounds. *Polym. Chem.* **6**, 8161–8167 (2015).
5. Birkner, M., Seifert, A. & Spange, S. Radical induced cationic frontal twin polymerization of Si-spiro compound in combination with bisphenol-A-diglycidylether. *Polymer*. **160**, 19–23 (2019).
6. Zhou, J., Jia, S., Fu, W., Liu, Z. & Tan, Z. Fast curing of thick components of epoxy via modified UV-triggered frontal polymerization propagating horizontally. *Mater. Lett.* **176**, 228–231 (2016).
7. Mariani, A., Bidali, S., Fiori, S., Sangermano, M., Malucelli, G., Bongiovanni, R. & Priola, A. UV-ignited frontal polymerization of an epoxy resin. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **42**, 2066–2072 (2004).
8. Klikovits, N., Liska, R., D’Anna, A. & Sangermano, M. Successful UV-Induced RICFP of Epoxy-Composites. *Macromol. Chem. Phys.* **218**, 5–8 (2017).
9. Sangermano, M., D’Anna, A., Marro, C., Klikovits, N. & Liska, R. UV-activated frontal polymerization of glass fibre reinforced epoxy composites. *Compos. Part B Eng.* **143**, 168–171 (2018).



Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'optimiser le procédé de photopolymérisation de résines époxydes chargées dans le but d'élaborer des matériaux composites épais en utilisant uniquement un stimulus lumineux.

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer le système le plus à même de pouvoir atteindre cet objectif. Nous avons ainsi sélectionné deux types de résines époxydes (glycidyl éther et cycloaliphatique) largement présentes sur le marché des composites et avons étudié leur photopolymérisation via deux mécanismes différents (anionique et cationique). Nous avons montré que l'homopolymérisation des époxydes par voie anionique est possible en couche mince mais nécessite des temps de réaction très longs (2 heures) à température ambiante. Ce temps peut être réduit (30 minutes) par ajout de thiol dans la formulation. Néanmoins, la mauvaise solubilité du PGB et son faible rendement quantique se sont avérés limitants pour l'élaboration de matériaux épais. Le procédé le plus efficace pour produire des matériaux photocomposites épais rapidement et à température ambiante est donc la photopolymérisation cationique (PCROP) et deux résines parmi les plus réactives de chaque famille (le TMPGE (glycidyl éther) et l'UVR6128® (cycloaliphatique)) ont été retenues. Nous avons alors montré que, du fait de sa grande réactivité, il est possible de photopolymériser jusqu'à 2,3 mm de résine TMPGE sans gradient de conversion dans l'épaisseur de l'échantillon (conversion homogène de 100 % après 30 minutes d'irradiation). En revanche, dans le cas de la résine UVR6128® de plus faible réactivité, la réaction est limitée par l'absorption du rayonnement par le milieu, entraînant alors un gradient de conversion dans l'épaisseur du matériau (conversion finale de 100 % après 30 minutes d'irradiation sur couche mince et de seulement 30 % pour une épaisseur de 3,5 mm au bout du même temps d'irradiation).

Par la suite, afin de limiter au maximum le phénomène de diffusion de la lumière par les charges, nous avons choisi d'introduire des microbilles de silice d'indice de réfraction proche de celui des résines sélectionnées. Lors de l'irradiation des résines en présence de ces charges, une augmentation de la transmission du rayonnement dans le milieu a été observée au cours de la polymérisation du fait du rapprochement des valeurs d'indice de réfraction des deux constituants (matrice + renfort) du composite. Ce rapprochement est tel que, dans le cas de l'UVR6128®, la limitation des cinétiques de conversion n'est plus liée à la diffusion de la lumière mais résulte seulement du phénomène d'absorption du rayonnement par la matrice. Il en résulte un gradient de conversion dans l'épaisseur du matériau sensiblement voisin de celui observé sur les formulations non chargées (environ 50 % après 3h d'irradiation pour une épaisseur d'environ 1,5 mm). Dans le cas du TMPGE, le milieu reste plus diffusant en raison

d'un rapprochement des indices de réfraction légèrement moins important. Cela se traduit par l'existence d'un faible gradient de conversion (environ 20 % après 2h d'irradiation) sur l'épaisseur photopolymérisée (environ 2 mm).

En conclusion, nous avons montré que la stratégie consistant à égaliser au mieux les indices de réfraction entre charges et matrice est intéressante pour limiter le gradient de conversion dans un composite épais obtenu par photopolymérisation. Cette stratégie a néanmoins ses limites puisqu'elle ne permet pas pour autant de s'affranchir du phénomène d'absorption du rayonnement par le milieu réactionnel, de sorte qu'il y aura nécessairement une limite à l'épaisseur de composite photopolymérisable.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques des photocomposites obtenus avec les deux résines. Les analyses ont montré que les propriétés mécaniques sont logiquement améliorées par la présence des charges micrométriques mais aussi et surtout que les photocomposites obtenus sont finalement relativement homogènes en termes de polymérisation en raison de la postpolymérisation qui s'est produite lors du vieillissement des échantillons. Une élaboration des matériaux en présence d'un filtre limitant le rayonnement aux UV-A et UV-B a, par ailleurs, permis d'améliorer encore plus cette homogénéité.

Enfin, nous avons mis en œuvre le procédé de RICFP récemment développé dans la littérature afin de comparer son efficacité au procédé purement UV que nous avons utilisé dans cette thèse. Cette courte étude réalisée sur la résine UVR6128® a permis d'obtenir des matériaux sensiblement équivalents à ceux obtenus par PCROP malgré des conditions d'irradiation insuffisamment optimisées. La limitation de l'étude à une épaisseur d'échantillon de 1 mm a toutefois son importance. En effet, comme mentionné précédemment, l'absorption du rayonnement par la matrice UVR6128® reste un facteur limitant pour l'élaboration d'échantillons d'épaisseur beaucoup plus importante (au-delà d'environ 5 mm) par PCROP. En revanche, en combinant la stratégie d'égalisation des indices de réfraction de la charge et de la matrice (pour un photoamorçage optimal) à la RICFP, ce procédé devrait montrer tout son potentiel et surpasser le procédé purement UV pour photopolymériser des composites sur plusieurs centimètres malgré le facteur limitant que constitue la faible conductivité thermique des charges.

Les perspectives à court terme sont de poursuivre l'étude de la RICFP amorcée dans le dernier chapitre de cette thèse afin de confirmer les conclusions avancées.

A plus long terme, il serait intéressant d'envisager également une égalisation des nombres d'Abbe des charges et matrice pour limiter la diffusion du rayonnement. En effet, nous avons travaillé sur une égalisation des indices de réfraction à la longueur d'onde unique de 659 nm. Ainsi, pour avoir un système parfaitement non diffusant, il faudrait idéalement que cette égalisation d'indice de réfraction soit observée sur tout le domaine de longueur d'onde du rayonnement utilisé lors de la photopolymérisation. En d'autres termes, l'optimisation du procédé nécessiterait un parfait contrôle de l'indice de réfraction des différents constituants du matériau final, c'est-à-dire de pouvoir contrôler en amont la composition chimique de ces constituants.



Annexe 1

TECHNIQUES D'ANALYSE

1. Spectroscopie infrarouge

L'acquisition de spectres infrarouge et le suivi cinétique de photopolymérisation ont été réalisés par un spectromètre Brüker Vertex 70 doté d'un bloc ATR MKII Golden Gate Specac permettant de :

- réguler la température jusqu'à 300 °C
- fixer une fibre optique de façon à irradier la face supérieure de l'échantillon

Le cristal de la platine est en diamant (d'indice $n_1 = 2,4$ à 1000 cm^{-1}), l'angle d'incidence est de 45° , la platine est dotée d'un système mono réflexion. Le logiciel utilisé pour le traitement et le pilotage est Opus 6.5.

Le système permet d'irradier la face supérieure de l'échantillon déposé sur le cristal diamant et mesurer en temps réel la conversion de la face inférieure de l'échantillon. La profondeur maximale mesurée par l'appareil est d'environ $10 \mu\text{m}$.

Dans le cas des études cinétiques sur couche mince en cationique, un film de polyéthylène a été déposé sur la formulation photopolymérisable. Un disque en quartz a ensuite été posé sur le film PE de façon à obtenir une surface plane et homogène.

2. Analyse thermogravimétrique (TGA)

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un appareil TA Instrument Q500 composé des éléments suivants :

- un four thermorégulé (via deux thermocouples) de la température ambiante à 1000°C avec une résolution de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ et une vitesse de chauffe pouvant être réglée de $0,01$ à $100^\circ\text{C}/\text{min}$
- une thermobalance ultra-sensible d'une capacité maximale de 1 g , de sensibilité $0,1 \mu\text{g}$ et de précision $\pm 0,01 \%$
- un débitmètre massique double voie avec commutateur de changement de gaz (air / azote)

- un système de purge des gaz pouvant être couplé à un spectromètre de masse pour analyse complémentaire.

Les nacelles utilisées sont en platine. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec de l'Alumel (163 °C) et du Nickel (358 °C).

Les analyses ont été réalisées sous atmosphère d'azote (90 mL/min) avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min pour des échantillons de masse comprise entre 5 et 15 mg.

3. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les analyses DMA ont été effectuées sur un appareil Q800 de TA Instruments en encastrement simple. Le principe est d'appliquer une amplitude de déformation constante à un échantillon et d'observer sa réponse en termes de forces et de contrainte en fonction de la température. Les mesures DMA donnent accès aux propriétés viscoélastiques de l'échantillon : le module de conservation, le module de perte, le facteur d'amortissement $\tan \delta$. Il est également possible de déterminer la température de transition mécanique $T\alpha$ d'un échantillon ainsi que des informations sur la mobilité du matériau. Pour chaque échantillon, les analyses ont été effectuées 3 fois.

Les analyses ont été effectuées avec les paramètres suivants :

- Amplitude : 60 μm
- Fréquence : 1 Hz
- Plage de température : de -25 à 200 °C
- Vitesse de montée en température : 3 °C/min

4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses DSC ont été effectuées sur un appareil TA Instruments DSC Q2000. Le principe de mesure de la DSC à flux de chaleur est basé sur la mesure de différence des flux de chaleur échangés entre l'échantillon et la référence. Le refroidissement du bloc est assuré par un système permettant d'atteindre -60 °C . L'étalonnage en température et en énergie a été effectué avec de l'indium ($T_f = 156,6\text{ °C}$ et $\Delta H_f = 28,45\text{ J/g}$). Les analyses ont été effectuées sous azote ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), de -25 à 330 °C avec une vitesse de $10\text{ °C}/\text{min}$, la masse de chaque échantillon étant comprise entre 5 et 10 mg.

5. Spectroscopie UV visible

Les spectres UV-visible ont été effectués sur un spectromètre UV-visible VARIAN CARY 50 équipé d'un détecteur à double diode silicone, d'un système optique monochromateur (réseau holographique de diffraction CZERNY-TURNER de 1200 lignes/mm) permettant de réaliser des spectres d'absorbance dans la gamme 190-1100 nm grâce à un balayage par pas de 1,5 nm avec une correction possible de la ligne de base entre 200-850 nm. Les spectres ont été réalisés avec une vitesse d'acquisition de $600\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Les cuves utilisées sont en quartz d'une capacité de 3,5 mL, mesurant 10 x 10 x 45 mm.

6. Mesure de transmission

Le spectromètre utilisé pour l'acquisition des spectres des lampes UV et la mesure du rayonnement transmis par les échantillons entre 200 et 1100 nm est un Maya2000-Pro de Ocean Optics. Le rayonnement à analyser est transmis au spectromètre par l'intermédiaire d'une fibre optique, puis collimaté, diffracté par un réseau plan, et focalisé vers une barrette CCD sur laquelle se forme le spectre. Un logiciel permet ensuite de convertir ces signaux électriques et d'obtenir la courbe d'éclairement en fonction de la longueur d'onde.

7. Réfractomètre ARAGO

Les mesures d'indice de réfraction ont été effectuées sur le réfractomètre « ARAGO » (Cordouan, PESSAC, France) capable de procéder à une mesure à des températures pouvant varier de 20 à 80 °C.

Le principe consiste à mesurer l'intensité d'un rayonnement laser à 659 nm réfléchi par la surface d'un prisme en saphir (I_b) et par la surface de l'échantillon (R). Connaissant l'indice de réfraction n_1 du prisme, l'indice de réfraction n_2 de l'échantillon peut être calculé comme suit :

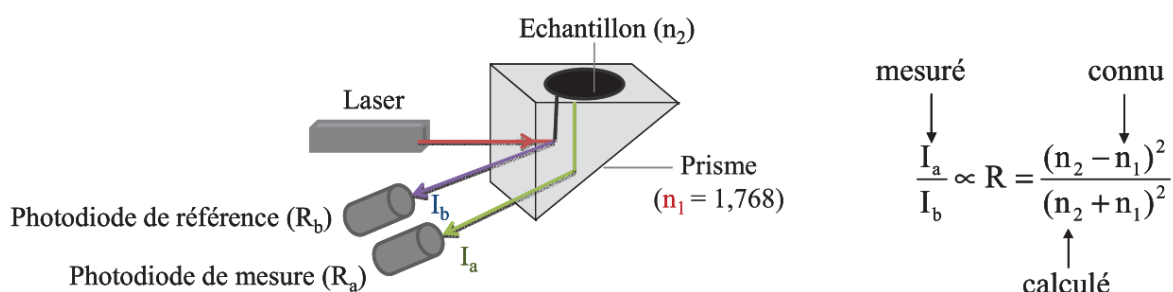


Figure 1: Principe de mesure de l'indice de réfraction dans le réfractomètre ARAGO

8. RMN

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Brüker (300 MHz) dans le CD_2Cl_2 . Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par millions (ppm).

9. Sources d'irradiation et mesures d'intensité

La source d'irradiation polychromatique et d'intensité modulable est une lampe Hg-Xe (Hamamatsu LC8 500W). L'intensité du rayonnement a été mesurée à l'aide d'un radiomètre (Vilber - Intraspec Oriol VLX-3W) muni d'une cellule de mesure à 254 nm (CX-254 de Bioblock Scientific).



Annexes 2

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX COMPLÉMENTAIRES
AU CHAPITRE 2

I. Étude de la PAROP des résines époxydes

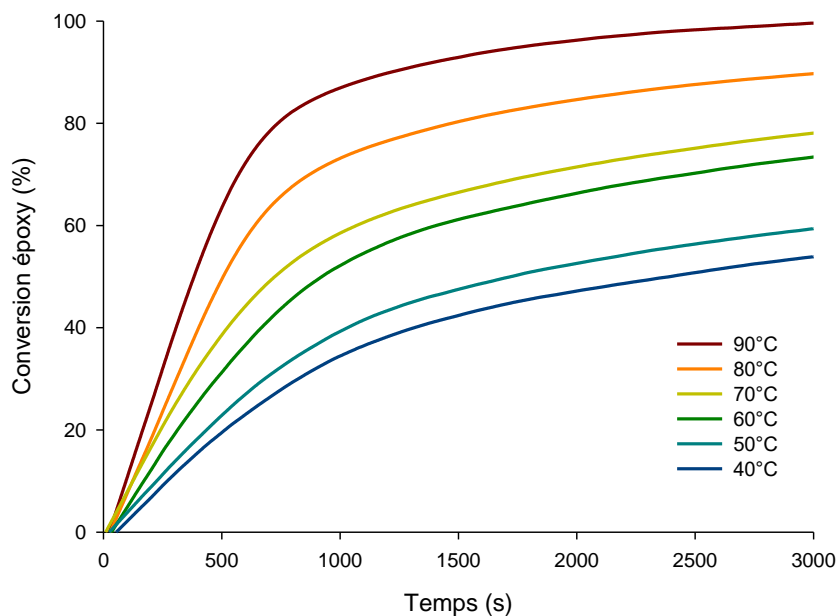


Figure 1 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes de la résine UVR6110® en présence de PGB pour différentes températures de réaction et $I_0 = 63 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

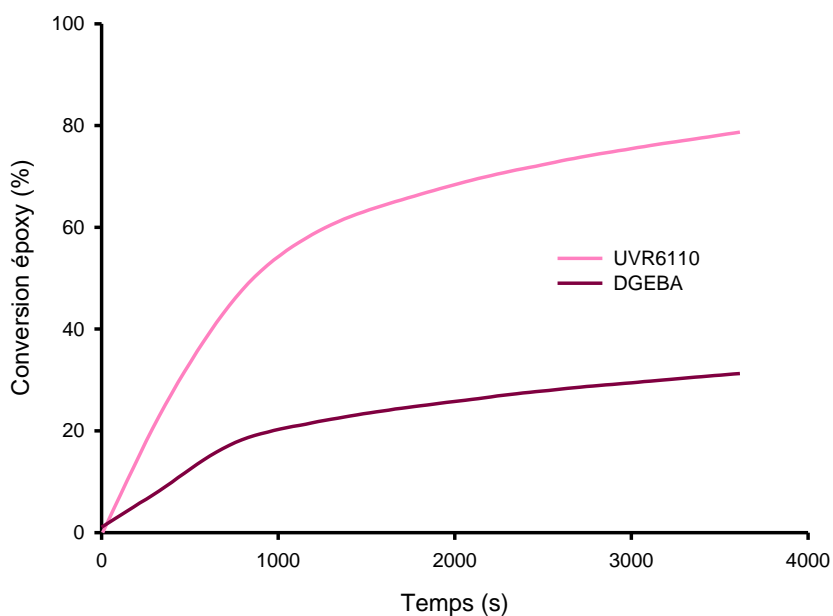


Figure 2 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes des résines UVR6110® et DGEBA en présence de PGB, $T = 60 \text{ °C}$ et $I_0 = 63 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

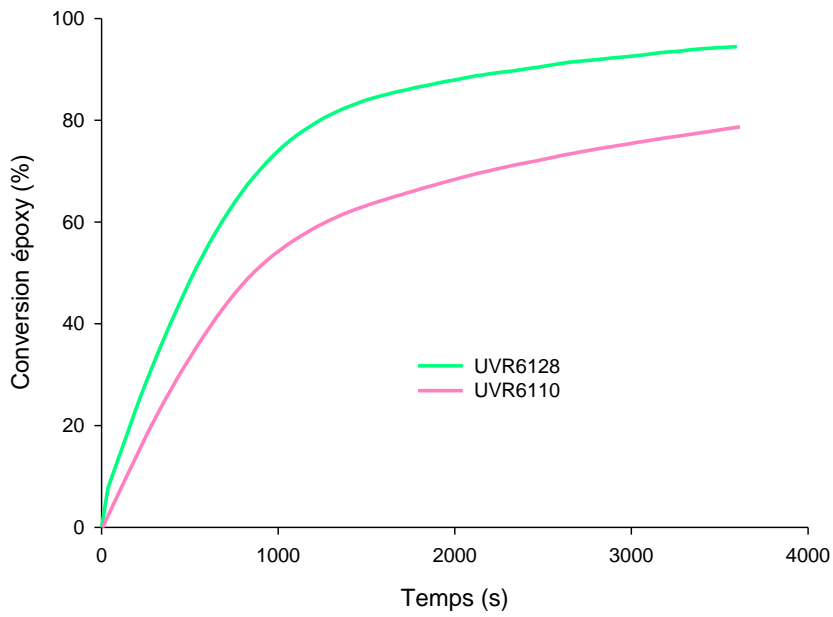


Figure 3 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes des résines UVR6110® et UVR6128® en présence de PGB, $T = 60\text{ °C}$ et $I_0 = 63\text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

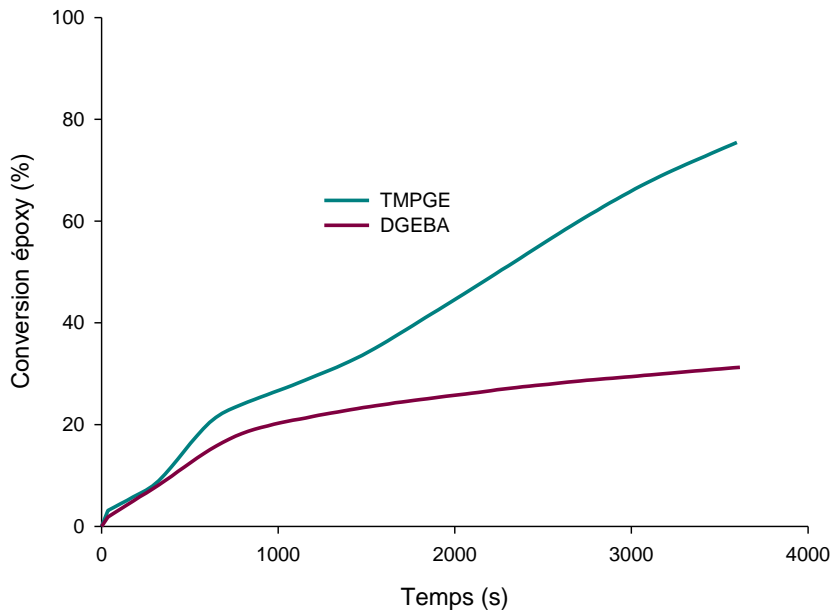


Figure 4 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes des résines TMPGE et DGEBA en présence de PGB, $T = 60\text{ °C}$ et $I_0 = 63\text{ mW/cm}^2$ à 254 nm

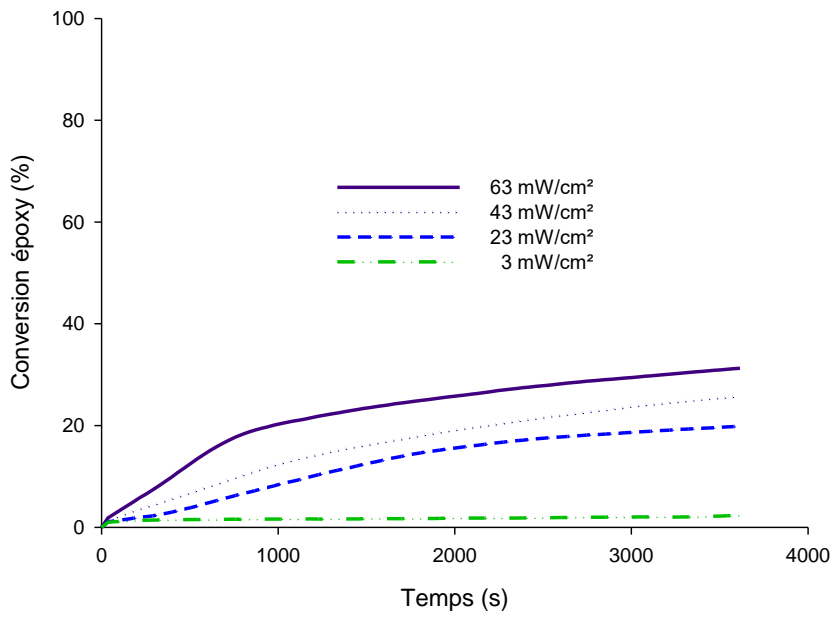


Figure 5 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes du DGEBA en présence de PGB pour différentes intensités d'irradiation et $T = 60\text{ °C}$

II. Étude de la PCROP des résines époxydes

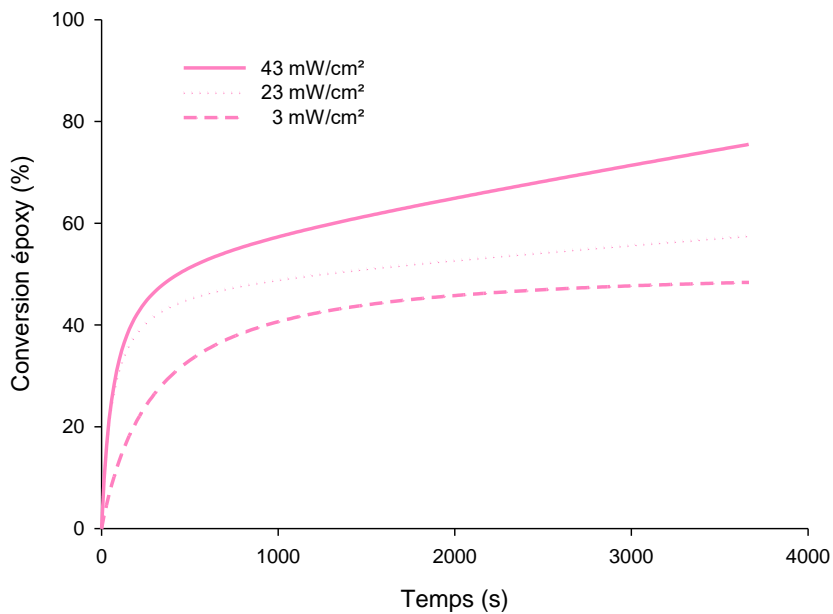


Figure 6 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes de l'UVR6110® en présence d'i250 pour différentes intensités d'irradiation et $T = 40\text{ °C}$

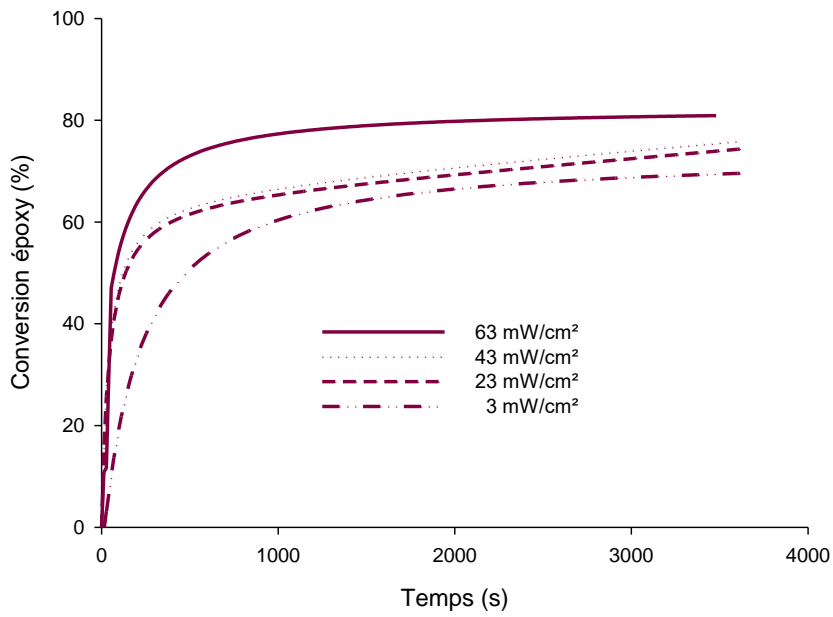


Figure 7 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes du DGEBA en présence d'i250 pour différentes intensités d'irradiation et $T = 40\text{ °C}$

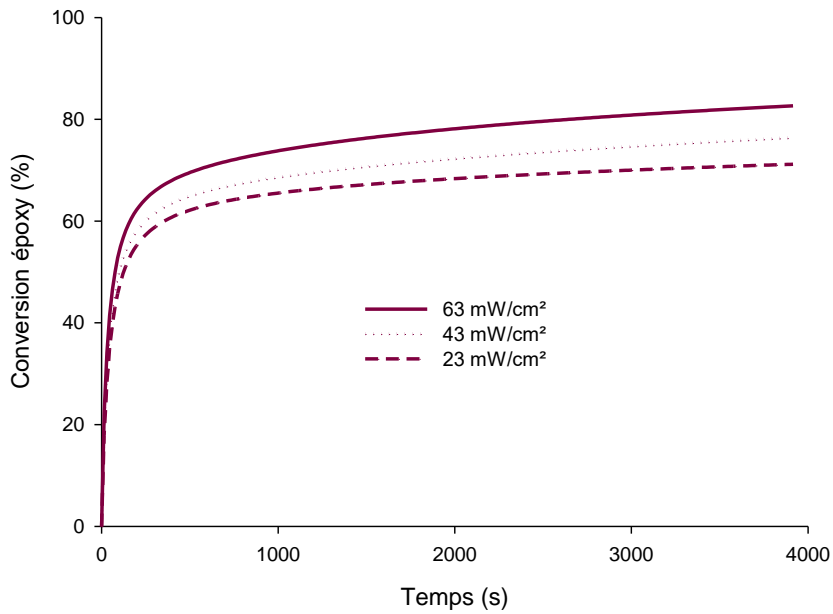


Figure 8 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes du DGEBA en présence d'i250 pour différentes intensités d'irradiation et $T = 50\text{ °C}$

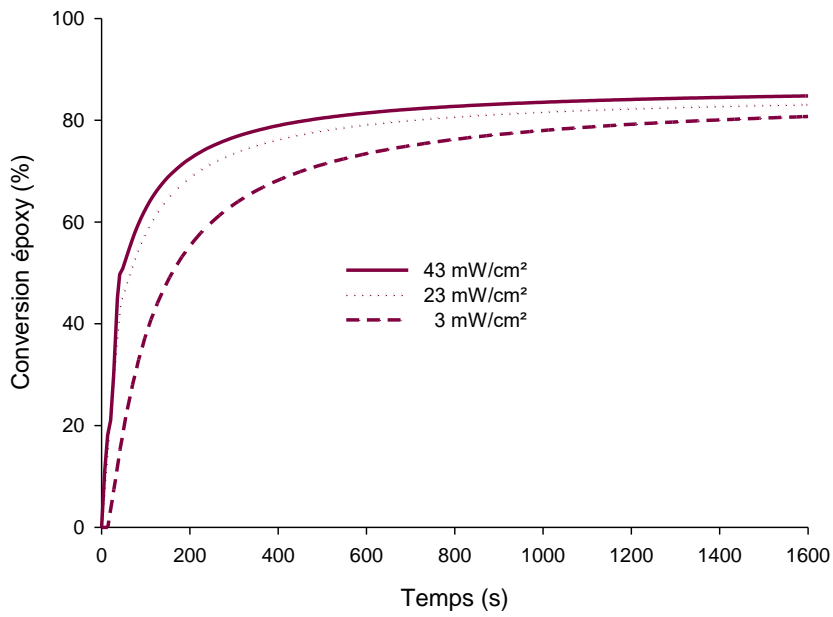


Figure 9 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes du DGEBA en présence d'i250 pour différentes intensités d'irradiation et T = 60 °C

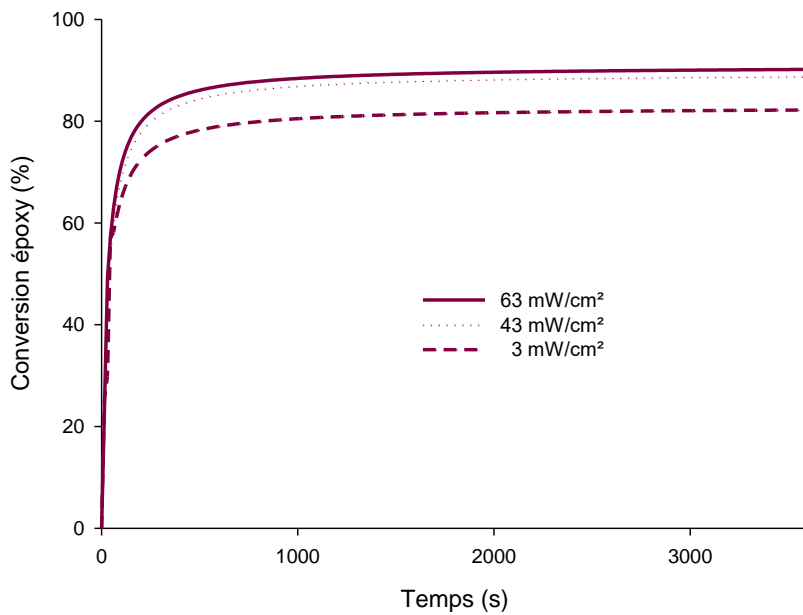


Figure 10 : Évolution des cinétiques de conversion des fonctions époxydes du DGEBA en présence d'i250 pour différentes intensités d'irradiation et T = 70 °C



Annexe 3

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX COMPLÉMENTAIRES
AU CHAPITRE 3

I. Spectres d'émission de la lampe Hamamatsu LC8

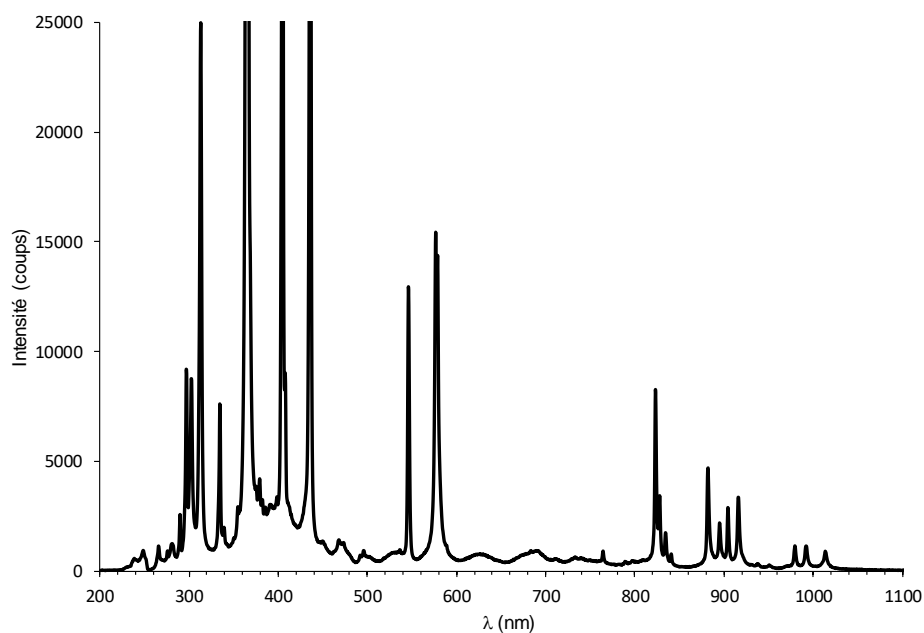


Figure 1 : Spectre d'émission complet de la lampe Hamamatsu

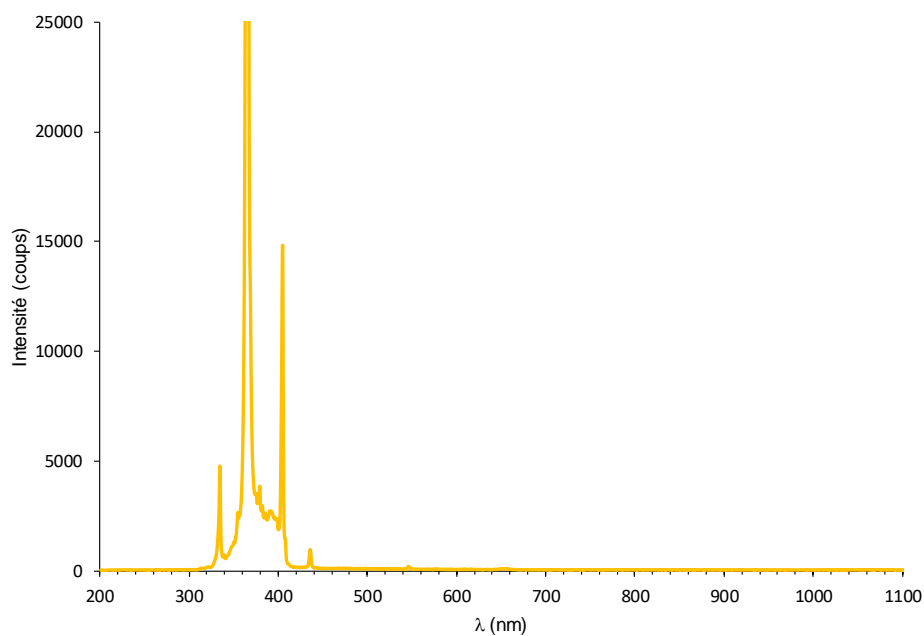


Figure 2 : Spectre d'émission de la lampe Hamamatsu avec le filtre

II. Résultats des analyses DMA

1. Influence de la taille des charges

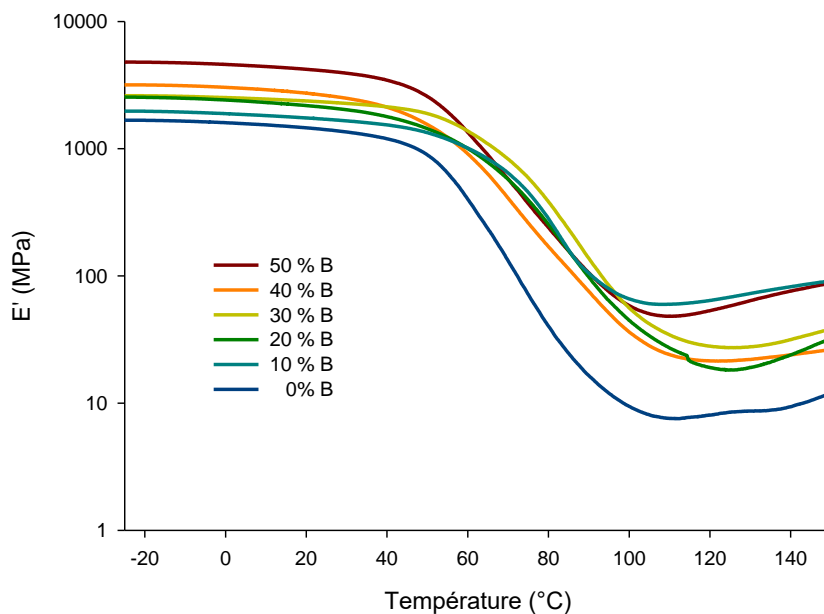


Figure 3 : Évolution du module de conservation des photocomposites à matrice UVR6128® en fonction de la température à différents taux de charges B – 2 heures d’irradiation, $T = 40$ °C, $I_0 = 30$ mW/cm² à 254 nm, $e = 1$ mm

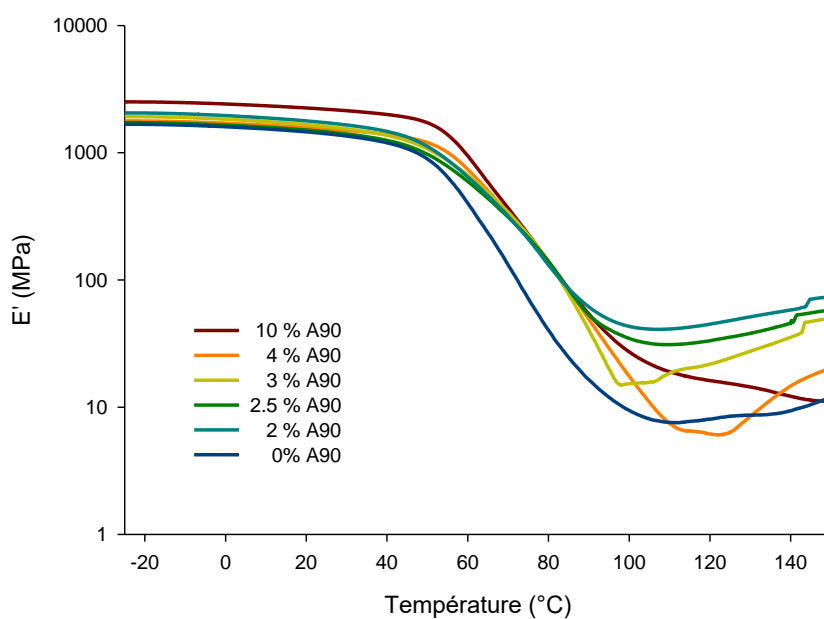


Figure 4 : Évolution du module de conservation des photocomposites à matrice UVR6128® en fonction de la température à différents taux de charges A90 – 2 heures d’irradiation, $T = 40$ °C, $I_0 = 30$ mW/cm² à 254 nm, $e = 1$ mm

2. Influence de la matrice

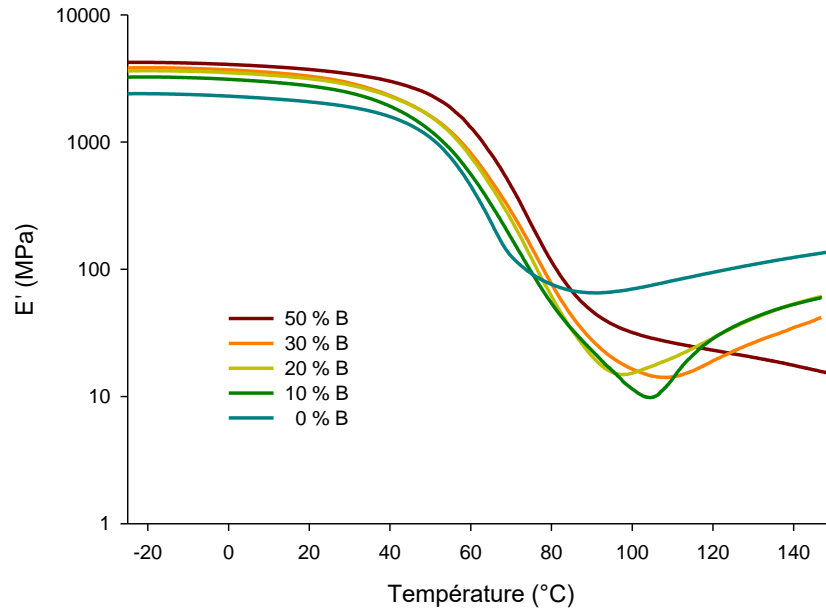


Figure 5 : Évolution du module de conservation des photocomposites à matrice UVR6128® en fonction de la température à différents taux de charges B après 2 heures d'irradiation en présence du filtre

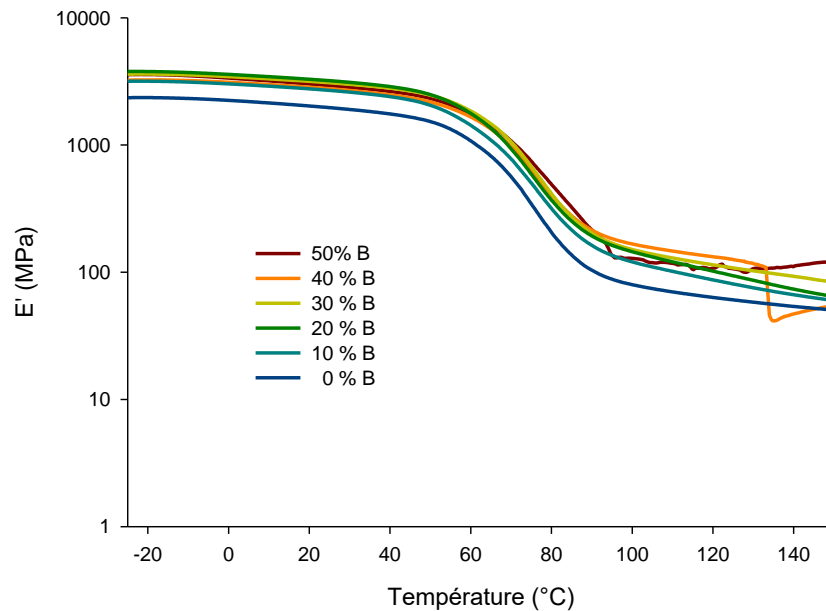


Figure 6 : Évolution du module de conservation des photocomposites à matrice TMPGE en fonction de la température à différents taux de charges B après 2 heures d'irradiation en présence du filtre

Résumé

Le procédé de photopolymérisation a été optimisé en vue de l'élaboration de matériaux composites à matrice époxyde épais (> 1 mm) via un mécanisme cationique. L'étude des cinétiques de photopolymérisation de deux résines époxydes (glycidyl éther et cycloaliphatique) a montré que l'ajout d'un renfort de microsphères de silice induit un gradient de conversion dans l'épaisseur du matériau en raison d'un phénomène d'absorption et/ou de diffusion de la lumière, ce dernier étant d'autant plus important que l'écart d'indice de réfraction entre la charge et la matrice est élevé. Cependant, cette hétérogénéité de conversion a pu être compensée par une réaction de postpolymérisation à température ambiante. Une analyse des propriétés mécaniques a ensuite montré qu'il est possible d'obtenir par photopolymérisation des matériaux composites épais réticulés de façon homogène et dont la rigidité est augmentée par la présence du renfort. Enfin, la stratégie d'égalisation des indices de réfraction de la charge et de la matrice, couplée à une photopolymérisation cationique frontale induite par voie radicalaire (RICFP), ouvre des perspectives intéressantes en vue de l'élaboration de photocomposites de plusieurs centimètres d'épaisseur en appliquant uniquement un stimulus lumineux.

Mots clés : photopolymérisation cationique, diffusion de la lumière, indice de réfraction, photocomposite

Abstract

The photopolymerization process has been optimized for the elaboration of thick epoxy composite materials (> 1 mm) through a cationic mechanism. The study of the photopolymerization kinetics of two epoxy resins (glycidyl ether and cycloaliphatic) has shown that the addition of a silica microsphere reinforcement induced conversion gradient in the material thickness, resulting from a light absorption and/or scattering phenomenon. The light scattering is all the more important as the refractive index gap between filler and matrix is high. However, this conversion heterogeneity has been compensated by a postpolymerization reaction at room temperature. Then, the analysis of the mechanical properties has shown that it was possible to obtain thick composite materials homogeneously crosslinked and whose rigidity was increased by the presence of the filler. In addition, the strategy of equalizing the filler and matrix refractive indices, coupled with the radical induced cationic frontal polymerization (RICFP) opens interesting perspectives for the development of photocomposites several centimeters thick using only a light stimulus.

Keywords : cationic photopolymerization, light scattering, refractive index, photocomposite