Année 2017-2020

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE

ECOLE DOCTORALE E222

Discipline : Chimie des matériaux

Présentée et soutenue publiquement

par

Benoit GACHET

Le 02 décembre 2020

Composites renforcés par des fibres de carbone avec photopolymérisation de résines époxydes.

Sous la direction du Prof. Céline CROUTXE-BARGHORN et du Prof. Xavier ALLONAS

Jury :

Prof. Pierre-Olivier BUSSIERE, UCA Clermont-Ferrand	Président et Rapporteur
Prof. Laurence LECAMP, INSA Rouen	Rapporteur
Prof. Céline CROUTXE-BARGHORN, UHA Mulhouse	Directrice de thèse
Prof. Xavier ALLONAS, UHA Mulhouse	Directeur de thèse
Dr. Fabrice LAURENT, SMFF – MAGYAR	Invité

« Rien de ce qui vaut le coup sur cette terre ne s’obtient sans mérite. »

Dr. Robert « Bob » Kelso, Scrubs

TABLE DES MATIÈRES GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE 9

CHAPITRE I - MATÉRIAUX COMPOSITES ET RÉACTION DE PHOTOPOLYMÉRISATION 17

I. MATÉRIAUX COMPOSITES : GÉNÉRALITÉS 21

A) Renforts d'un matériau composite 22
B) Matrice d'un matériau composite 27
C) Mise en œuvre et caractérisation des matériaux composites 30

II. POLYMÉRISATION DES RÉSINES THERMODUCISSABLES 39

A) Chimie des polyesters insaturés 39
B) Chimie des polyépoxydes 41
C) Photopolymérisation de résine thermodurcissable 44

III. PHOTOCOMPOSITES : DÉVELOPPEMENT ET APPLICATIONS 50

A) Contexte du développement des photocomposites 50
B) Développements académiques des photocomposites 51
C) Photocomposites : transferts technologiques vers l'industrie 54

IV. CONCLUSIONS 57

CHAPITRE II - POLYMÉRISATION PHOTO-THERMIQUE D'UN SYSTÈME ÉPOXYDE - ANHYDRIDE .. 59

I. INTRODUCTION AUX SYSTÈMES ÉPOXYDE – ANHYDRIDE 63

A) Chimie des anhydrides 63
B) Utilisation des anhydrides dans le cadre du projet Light Tank 66

II. POLYMÉRISATION THERMIQUE DU SYSTÈME ÉPOXYDE - ANHYDRIDE 68

A) Formulation d'un système époxyde – anhydride polymérisable par voie thermique 68
B) Réactivité thermique des complexes BF_3 – Amine 75

III. RÉACTION DE PHOTOPOLYMÉRISATION D'UN SYSTÈME ÉPOXYDE - ANHYDRIDE 81

A) Caractéristiques spectroscopiques des réactifs 81
B) Photopolymérisation du système de référence DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA 93

IV. RÉACTION DE POLYMÉRISATION PHOTO-THERMIQUE DU SYSTÈME ÉPOXYDE - ANHYDRIDE POUR LA MISE EN ŒUVRE DE COMPOSITES 99

A) Réaction de polymérisation photo-thermique de la formulation de référence 99
B) Réaction de polymérisation photo-thermique de la matrice d'un composite 105
C) Influence des paramètres de mises en œuvre sur les propriétés des composites 109

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 119

CHAPITRE III - PHOTOPOLYMÉRISATION CATIONIQUE DE RÉSINES ÉPOXYDES : RÉACTION EN DEUX ÉTAPES ET FRONT DE POLYMÉRISATION THERMIQUE PHOTOINDUIT 123

TECHNOLOGIE ÉPOXYDE - TPP 127

I. FORMULATION DE LA RÉSINE ÉPOXYDE - TPP 127

A) POLYMÉRISATION D'UNE RÉSINE ÉPOXYDE AVEC UN SEL DE PYRYLIUM 127

B) FORMULATION D'UN SYSTÈME ÉPOXYDE - TPP PHOTOPOLYMÉRISABLE 131

II. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSITES ÉPOXYDE - TPP 133

A) RÉACTIVITÉ PHOTO-THERMIQUE D'UNE RÉSINE ÉPOXYDE - TPP 133

B) CARACTÉRISATION DE LA MATRICE ÉPOXYDE - TPP D'UN COMPOSITE 136

C) UTILISATION DE LA TECHNOLOGIE ÉPOXYDE - TPP À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE 143

III. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 149

TECHNOLOGIE SULFONIUM DUAL-CURE 151

I. FORMULATION D'UN SYSTÈME SULFONIUM DUAL-CURE 151

A) FRONT DE POLYMÉRISATION THERMIQUE : GÉNÉRALITÉS 151

B) DÉVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU SYSTÈME DUAL-CURE 152

II. POLYMÉRISATION DU SYSTÈME SULFONIUM DUAL-CURE 156

A) RÉACTION DE PHOTOPOLYMÉRISATION DE LA RÉSINE ÉPOXYDE 156

B) RÉACTION DE POLYMÉRISATION THERMIQUE DE LA RÉSINE ÉPOXYDE 161

C) RÉACTION DE POLYMÉRISATION THERMIQUE PHOTOINDUITE DE LA RÉSINE ÉPOXYDE 163

III. FABRICATION ET CARACTÉRISATION D'UN PHOTOCOMPOSITE 167

A) POLYMÉRISATION THERMIQUE PHOTOINDUITE EN MILIEU CHARGÉ 167

B) ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'UN PHOTOCOMPOSITE 168

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 174

CHAPITRE IV - RÉSEAUX INTERPÉNÉTRÉS DE POLYMÈRES POLYMÉTHACRYLATES ET POLYÉPOXYDES 177

I. FORMULATION D'UN SYSTÈME IPN PHOTOPOLYMÉRISABLE 181

A) RÉSEAUX INTERPÉNÉTRÉS DE POLYMÈRES : GÉNÉRALITÉS 181

B) FORMULATION D'UN SYSTÈME IPN MÉTHACRYLATE - ÉPOXYDE - AMINE 184

II. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSITES IPN 187

A) RÉACTIVITÉ PHOTO-THERMIQUE D'UNE RÉSINE IPN 187

B) COMPOSITES IPN À L'ÉCHELLE DU LABORATOIRE 191

III. UTILISATION DE LA TECHNOLOGIE IPN À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE 195

A) Analyses thermomécaniques d'un composite IPN fabriqué par enroulement filamentaire..... 195
B) Adhérence des mèches de carbone imprégnées de la formulation IPN après pré-polymérisation photochimique..... 199

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES..... 202

CONCLUSION GÉNÉRALE..... 205

MATÉRIELS ET MÉTHODES..... 211

I. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE..... 215

A) Principe..... 215
B) Matériel de mesure..... 216

II. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE..... 217

III. CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC)..... 217

IV. ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE (DMA)..... 218

V. SUIVI D'UN FRONT DE POLYMÉRISATION THERMIQUE..... 219

VI. ANALYSES MÉCANIQUES..... 219

VII. ADHÉRENCE DES FIBRES DE CARBONE..... 220

A) Mesure de l'adhérence entre deux mèches de fibres de carbone par essais de traction..... 221
B) Mesure de l'adhérence des mèches de fibres de carbone sur de l'acier inoxydable lors d'une dépose robotisée..... 222

VIII. SOURCE DE LUMIÈRE ET SPECTRORADIOMÈTRE..... 224

A) Source de lumière..... 224
B) Spectroradiomètre..... 225

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 227

ANNEXES..... 239

LISTE DES ABRÉVIATIONS..... 247

Introduction générale

Le contexte actuel de développement durable encourage le monde de la recherche à étudier des technologies plus respectueuses de l'environnement. Pour cette raison, le domaine des matériaux innovants, et en particulier les composites, est en pleine expansion. Ces derniers permettent de réduire le poids de certaines structures, ce qui est une caractéristique recherchée dans le domaine des transports. Cette thèse CIFRE s'inscrit dans le cadre d'un partenariat industriel entre le groupe MAGYAR et le Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM). Cette collaboration a pour objectif de développer une nouvelle génération de citernes composites pour l'acheminement de matières liquides.

Contexte de la thèse

Les émissions de gaz à effet de serre des activités de transport représentent, en France métropolitaine, 29 % des émissions globales de CO_2. Dans le cadre de négociations internationales, la France s'est fixé un objectif de zéro émission nette de CO_2 d'ici 2050. Pour y parvenir, le secteur des transports doit réduire de 20 % ses émissions de gaz à effet de serre afin de les ramener à leur niveau de 1990. Ces émissions sont grandement imputables à la consommation de carburant des véhicules, elle-même liée à leur masse.

Le groupe Magyar est le leader européen dans le domaine de la fabrication des citernes, conteneurs et caisses mobiles en matériaux métalliques, notamment acier inoxydable et aluminium. Le groupe a lancé en 2016 le projet Light Tank qui doit permettre de réduire l'empreinte environnementale de ses produits de 10 % en cinq ans. C'est dans ce contexte que s'est développée l'idée d'un projet de fabrication de conteneurs, citernes et caisses mobiles allégés (gain de masse de 500 kg à plus de 1000 kg par rapport aux produits métalliques). En outre, un travail sur l'aérodynamisme des citernes est également mené afin de permettre une économie de carburant de l'ordre de 2 à 4 % aux 100 km.

Cet allègement nécessite d'utiliser une technologie de rupture par rapport aux techniques de fabrication « classiques ». L'intégration de matériaux composites pour la fabrication des citernes et conteneurs autorise l'augmentation de la charge utile des véhicules, permettant ainsi de transporter plus de marchandises et donc de réduire le nombre de rotations. Cette amélioration induirait une réduction de la consommation de carburant et donc des émissions de CO_2 (estimation : une tonne de marchandises en plus par véhicule et par voyage correspond à une économie de 11 transports annuels soit 4,1 tonnes de CO_2 en moins).

Pour mettre en œuvre ces nouveaux matériaux, il faut associer des renforts à une matrice. Les premiers donnent au composite ses propriétés mécaniques. La matrice est, quant à elle, garante de la cohésion du matériau. Pour le projet Light Tank, il a été décidé d'incorporer des

mèches de fibres de carbone à une matrice polymère époxyde. La mise en forme de ce type de composites nécessite de durcir la matrice avec une réaction de polymérisation. Pour les monomères époxydes, cette réticulation se fait généralement par voie thermique, c'est-à-dire en chauffant le matériau. Elle peut également être réalisée avec une réaction de photopolymérisation, c'est-à-dire en utilisant la lumière pour durcir la résine époxyde à température ambiante.

Le développement de technologies de polymérisation photochimique de résines époxydes apporterait à Magyar une avancée majeure dans le domaine industriel. En effet, les réactions photochimiques étant généralement rapides, leur implémentation au sein du processus de fabrication entrainerait une diminution du temps de fabrication des citernes, abaissant ainsi leur coût de production. De plus, la réactivité des résines photopolymérisables étant dépendante d'une longueur d'onde d'irradiation précise, il est possible de contrôler finement, de manière spatiale et temporelle, l'avancement de la réaction de polymérisation. Enfin, ces systèmes photosensibles ne requièrent pas l'utilisation de solvants, ce qui limite fortement l'émission de composés organiques volatiles, réduisant l'impact environnemental du procédé de fabrication ainsi que les risques encourus par les travailleurs en contact avec cette résine.

Pour développer ces matériaux composites photopolymérisables, le travail de recherche a été divisé entre :

- Le groupe Magyar qui assure la R&D sur la partie procédé, la mise en œuvre des démonstrateurs d'enroulement filamentaire, de conception des citernes, ainsi que le transfert des connaissances en vue d'une industrialisation des technologies développées.
- L'Université de Haute Alsace, à travers le LPIM, qui est charge des thématiques propres à la résine époxyde : formulation, réaction de polymérisation …

Concernant l'aspect photochimique, il reste de nombreux verrous technologiques qui freinent le développement de cette approche : choix des systèmes photosensibles, longueur d'onde d'irradiation, adhésion des mèches de carbone après photopolymérisation, contraintes mécaniques engendrées lors de la réaction de polymérisation… Pour répondre à ces défis technologiques, le groupe Magyar a décidé de démarrer cette thèse CIFRE en partenariat avec l'équipe Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (P2M) du LPIM sous la tutelle des Professeurs Xavier Allonas et Céline Croutxé-Barghorn. Cette collaboration a pour but de développer des systèmes photosensibles pour la réticulation des résines époxydes, compatibles avec la mise en œuvre par enroulement filamentaire.

Détails techniques du projet de recherche

Depuis 2018, le groupe Magyar a commencé la production des premiers prototypes de citernes composites. Actuellement, le procédé d'enroulement filamentaire utilise une formulation composée de résine époxyde et d'un durcisseur de type amine pour former un polymère thermodurcissable. Cette famille de polymères est largement employée dans le domaine industriel grâce à ses excellentes propriétés mécaniques. La résine époxyde actuellement utilisée par Magyar est de l'Araldite 1564 : du diglycidyléther de bisphénol A dilué avec du 1,4-Butanediol diglycidyl éther. Au cours du projet, le durcisseur a été changé. Il s'agissait initialement d'un mélange d'aradur 3486 et d'aradur 3487 et ce dernier a été remplacé par de l'aradur 3474 afin d'atteindre les propriétés exigées par le cahier des charges. La Figure 1 schématise la vue en coupe d'une citerne composite, en détaillant les rôles de chaque partie qui la constitue.

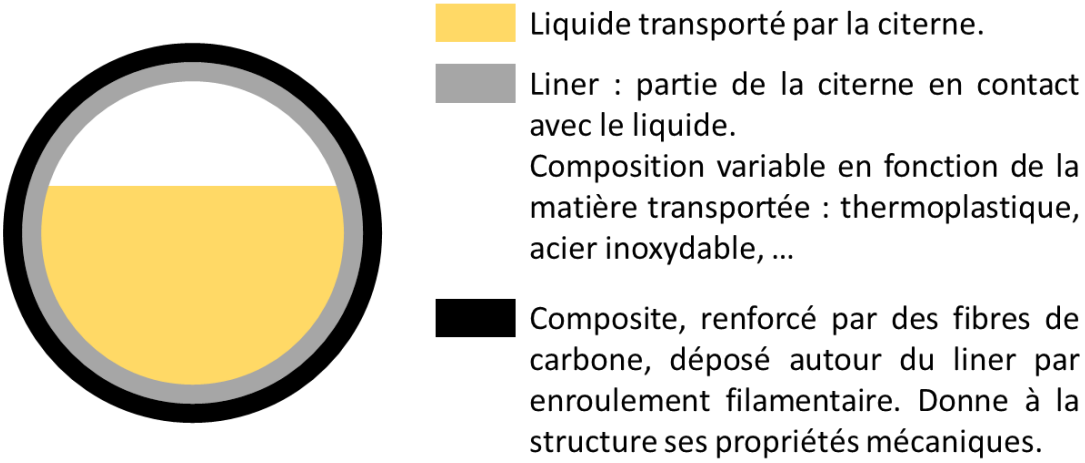


Figure 1 Vue en coupe d'une citerne composite

Bien que très performante, la technologie époxyde - amine présente un certain nombre de limitations. Ainsi, la faible stabilité thermique du mélange oblige à changer régulièrement la formulation, ce qui augmente le temps d'enroulement d'une citerne. De plus, des phénomènes de glissement sont observés lors de certaines étapes de dépose de la fibre de carbone, notamment lors de la phase d'enroulement hélicoïdal.

L'approche que nous proposons pour faire disparaître ces contraintes est d'adapter la réaction de photopolymérisation des époxydes au procédé de fabrication. Cette technologie permettrait de résoudre les problèmes de stabilité de la résine et de glissement des fibres en amont de l'étape de dépose. La réaction de photopolymérisation de la résine nécessite d'ajouter à la formulation des réactifs sensibles à la lumière et de travailler avec une source d'irradiation LED sur le montage de l'enroulement filamentaire.

La pré-polymérisation photochimique de la résine doit, à terme, améliorer le procédé d'enroulement filamentaire sur trois aspects :

- Réduction du glissement des fibres de carbone durant l'étape d'enroulement hélicoïdal par augmentation contrôlée de l'adhérence de la résine.
- Réduction du temps total d'enroulement filamentaire grâce à la cinétique élevée de la réaction de photopolymérisation
- Augmentation de la durée de vie de la résine grâce à des photoamorceurs stables à température ambiante

Ces optimisations du procédé doivent être réalisées sans affecter négativement les propriétés thermomécaniques du composite. De plus, les équipements nécessaires à la réalisation de l'étape de photopolymérisation doivent être non dangereux pour les opérateurs travaillant sur l'installation. Ainsi, les LED devront avoir un spectre d'émission proche de la lumière visible, idéalement centré sur une longueur d'onde de 395 nm. Les technologies développées pour ce projet devront donc être sensibles à ce type d'irradiation.

Les technologies développées dans le cadre du projet Light Tank doivent se conformer à son cahier des charges. Ce dernier fixe, entre autres, les propriétés physico-chimiques et mécaniques que doit atteindre la résine époxyde durant les différentes étapes du procédé d'enroulement filamentaire.

Cahier des charges du projet Light Tank : matériaux composites

- *Propriétés du mélange liquide*

- Application à température ambiante : 18 – 30 °C
- Mise en œuvre par enroulement filamentaire, stratification au contact et infusion de résine.
- Viscosité du mélange résine – durcisseur : 250 à 500 mPa.s à 23 °C.
  Viscosité Brookfield)
- Pot-life de 100 mL de mélange à 23 °C : 240 minutes dans un récipient de 200 mL.

- *Propriétés du mélange solide*

- Température de transition vitreuse (Tg) minimale : 115 °C (ISO 11357–2 après post-polymérisation)
- Température de fléchissement sous charge : 105 °C (NF EN 75-2 après post-polymérisation)
- Résistance à la traction : 70 MPa (ISO 527-1 après post-polymérisation)
- Allongement à la rupture : 5 % (ISO 527-1 après post-polymérisation)
- Absorption d'eau ≤ 0,5 % après 10 jours dans l'eau à 23°C (ISO 62 après post-polymérisation)
- Température maximale de post-polymérisation : 120 °C.

- *Propriétés du composite carbone - époxyde*

- Composite renforcé de fibres de carbone type T700S à 60 % en volume.
- Résistance à la traction : 1950 MPa (ISO 527-5 / B / 2 après post-polymérisation)
- Module d'Young : 120 GPa (ISO 527-5 / B / 2 après post-polymérisation)
- Résistance en cisaillement interlaminaire : 55 MPa (NF EN ISO 14130 après post-polymérisation)

- *Hygiène et sécurité*

- Aucun des produits ne doit être CMR

Ce cahier des charges a évolué durant le projet. La Tg minimale était ainsi initialement fixée à 85°C. Dans le cadre de cette thèse, nous travaillerons uniquement sur l'élaboration du composite déposé par enroulement filamentaire autour du liner.

Organisation du manuscrit

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse se concentrent sur le développement d'une résine époxyde photopolymérisable adaptée à la fabrication de composites renforcés par des fibres de carbone. Les technologies développées pour répondre à cette problématique sont présentées dans l'ordre ci-dessous.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une revue de la littérature scientifique concernant le domaine des composites ainsi que les différentes techniques de polymérisation des matrices thermodurcissables. Nous nous attarderons également sur l'utilisation de la réaction de photopolymérisation pour fabriquer des photocomposites.

Dans un second chapitre, nous étudierons une nouvelle technologie de polymérisation photo-thermique de résine époxyde basée sur la chimie des anhydrides. Cette chimie sera utilisée pour mettre en œuvre des matériaux composites renforcés par des tissus de fibres de carbone.

Le troisième chapitre traitera de l'utilisation de la réaction de polymérisation cationique des époxydes et sera divisé en deux parties. Dans la première, nous utiliserons un sel de pyrylium pour réticuler notre formulation au cours de deux étapes de polymérisation successives. La seconde partie sera consacrée au développement d'un système de polymérisation dual-cure permettant de polymériser la matrice d'un matériau composite opaque grâce à un front de polymérisation thermique photoinduit.

Enfin dans le quatrième et dernier chapitre, nous étudierons une technologie basée sur le principe des réseaux interpénétrés de polymères pour associer au sein d'un même matériau, les propriétés physico-chimiques de deux polymères distincts : les polyméthacrylates et les polyépoxydes.

Chapitre I

Matériaux composites et réaction de photopolymérisation

Table des matières

I. MATÉRIAUX COMPOSITES : GÉNÉRALITÉS 21

A) RENFORTS D'UN MATÉRIAU COMPOSITE 22

a) Fibres de verre 24

b) Fibres de carbone 25

c) Fibres d'aramide 26

B) MATRICE D'UN MATÉRIAU COMPOSITE 27

a) Polymères thermoplastiques 28

b) Polymères thermodurcissables 29

C) MISE EN ŒUVRE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX COMPOSITES 30

a) Mise en œuvre des composites 31

b) Caractérisation des composites 35

II. POLYMÉRISATION DES RÉSINES THERMODUCISSABLES 39

A) CHIMIE DES POLYESTERS INSATURÉS 39

B) CHIMIE DES POLYÉPOXYDES 41

C) PHOTOPOLYMÉRISATION DE RÉSINE THERMODURCISSABLE 44

a) Photopolymérisation radicalaire 45

b) Photopolymérisation ionique 46

c) Photopolymérisation : des contraintes physiques pour les fortes épaisseurs 49

III. PHOTOCOMPOSITES : DÉVELOPPEMENT ET APPLICATIONS 50

A) CONTEXTE DU DÉVELOPPEMENT DES PHOTOCOMPOSITES 50

B) DÉVELOPPEMENTS ACADÉMIQUES DES PHOTOCOMPOSITES 51

a) Photocomposites UV 51

b) Photocomposites dual-cure 52

C) PHOTOCOMPOSITES : TRANSFERTS TECHNOLOGIQUES VERS L'INDUSTRIE 54

a) Photocomposites commerciaux 54

b) Photocomposites industriels : nouveaux procédés innovants 55

IV. CONCLUSIONS 57

Afin de réduire ses émissions de gaz à effet de serre, le groupe MAGYAR a décidé de développer de nouveaux produits en y incluant des matériaux innovants. Ces derniers doivent être plus légers que les matériaux conventionnels, tout en conservant les propriétés mécaniques nécessaires pour assurer le bon fonctionnement des citernes. Dans le cadre du projet Light Tank, c'est l'intégration de matériaux composites renforcés par des fibres de carbone qui a été retenu. De plus, pour optimiser le procédé de mise en œuvre, il a été étudié la possibilité d'utiliser une réaction de photopolymérisation pour réticuler la matrice organique de nos composites.

Pour mieux comprendre l'intérêt pour ces matériaux et leurs méthodes de mise en forme, il est nécessaire de revenir en détails sur les différentes facettes de cette technologie. À travers ce chapitre bibliographique, nous reviendrons dans un premier temps sur les principaux constituants des composites ainsi que sur leurs rôles au sein du matériau. Nous aborderons également les différentes techniques de fabrication et de caractérisation de ces matériaux. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux matrices polymères thermodurcissables en nous attardant davantage sur les polyesters et les polyépoxydes. Nous nous intéresserons aux différentes méthodes pour réticuler ces résines et en particulier à la réaction de photopolymérisation. Enfin, nous verrons comment il est possible d'associer les matériaux composites et les réactions de photopolymérisation pour fabriquer des photocomposites. Nous présenterons quelques exemples concrets de l'utilisation de cette technologie dans les secteurs académique et industriel.

I. MATÉRIAUX COMPOSITES : GÉNÉRALITÉS

Un matériau composite est un assemblage de deux (ou plus) matériaux non miscibles dont les propriétés finales mêlent les caractéristiques intrinsèques des composants initiaux. Ce type de matériau, que l'on peut qualifier d'hybride, est connu et utilisé depuis des millénaires pour la confection d'objets. Avant même que l'homme ne soit présent sur Terre, les matériaux composites existaient déjà à l'état naturel. L'exemple le plus connu étant le bois, mélange de fibres de cellulose scellées dans une matrice de lignine. Cet arrangement assure la rigidité de leur tronc. Bien plus tard, à partir du néolithique, le torchis (matériau composé d'eau, d'argile et de fibres naturelles) est largement employé par les hommes pour construire les cloisons des bâtiments. Durant la révolution industrielle, l'utilisation du béton armé, constitué de béton et de tiges d'acier, rend possible la construction d'ouvrages de génie civil d'une complexité nouvelle. De nos jours, les matériaux composites sont présents dans d'innombrables domaines et notamment le transport (coque de bateau, fuselage d'avion, automobile, ...). Ils permettent un allégement des structures, et donc un gain sur la consommation d'énergie, tout en conservant des propriétés mécaniques élevées. L'Airbus A350 XWB en est un exemple concret : un avion de ligne fabriqué avec plus de

50% de matériaux composites.[1] Ces matériaux sont cependant présents dans bien d'autres domaines tels que le médical (composite dentaire, cartilage en composite, …) ainsi que le sport (ski, cadre de vélo, …). Cet engouement pour ces matériaux tient au fait qu'ils présentent des bonnes propriétés mécaniques spécifiques.

Les caractéristiques uniques des matériaux composites sont obtenues grâce à l'arrangement particulier de leurs constituants. D'une manière générale, la structure d'un composite s'organise autour de renforts, assurant les propriétés mécaniques, eux-mêmes enrobés dans une matrice qui apporte la cohésion globale du matériau. Une bonne interface entre les deux composants est donc primordiale pour obtenir les propriétés souhaitées.[2]

Le marché mondial des composites représente en 2019 plus de 90 milliards de dollars et devrait atteindre 130 milliards de dollars en 2024.[3] La Chine est le leader du domaine avec près de 28 % des parts de marché, suivie par l'Amérique du nord (26 %) et l'Europe (21 %).[4] Ces matériaux composites se retrouvent pour la plupart dans le domaine des transports (28 %) puis dans un second plan dans la construction (20 %), l'électronique / l'électrique (16 %) et les canalisations et réservoirs (15 %). Le taux de croissance annuel moyen du secteur est estimé à 7,7 % sur la période 2019 – 2024, principalement porté par le marché de l'automobile (allègement des véhicules). Les principales entreprises du secteur sont localisées aux États-Unis d'Amérique (Owen Corning, Hexcel Corporation, Huntsman International), au Japon (Toray Industries, Teijin Limited, Mitsubishi Chemical Holdings Corporation, Nippon Electrical Glass) et en Europe (SGL Group, Koninklijke Ten Cate, Solvay).

Enfin quelques points techniques méritent d'être mis en avant. Ainsi, les fibres de verre représentent l'immense majorité des renforts utilisés (88 %), suivies de très loin par les fibres naturelles (11 %) et les fibres de carbone (1 %). Concernant la partie matrice, elle est principalement réalisée avec des thermodurcissable (61 %) et des thermoplastiques (38 %). Ces deux constituants principaux et leurs spécificités sont présentés dans la suite de ce document.

A) Renforts d'un matériau composite

Les renforts présents au sein des composites donnent au matériau ses propriétés mécaniques finales. Ceux-ci sont de formes et d'origines très variées. Les principaux renforts sont de nature organique (aramide, polyester), minérale (carbone, verre, basalte, …), naturelle (lin, coton, papier, …) et même métallique (acier) comme dans le cas du béton armé. Dans le cadre d'une démarche de développement durable, les renforts naturels peuvent être biosourcés.[5] L'unité de mesure des fibres est le Tex, qui correspond à la masse en gramme pour 1000m de fil. La taille de ces renforts, et plus particulièrement leur facteur de forme influe directement sur les propriétés

qu'ils peuvent développer au sein d'un composite. Ainsi, des renforts poudreux ou granulaires de petites tailles seront privilégiés pour des utilisations de type charges. Ces derniers ne possèdent pas d'orientation homogène dans le matériau, ce qui assure des propriétés isotropes au composite. Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons essentiellement une matrice non chargée.

À l'inverse, l'orientation de certains types de renforts modifie grandement leur rôle au sein du matériau. C'est notamment le cas pour les renforts de type fibreux dont les propriétés dépendent fortement de leur taille ainsi que de leur orientation. Les fibres courtes (quelques centimètres) peuvent être utilisées sous forme non orientées (mat) mais également dans des matériaux avec une orientation préférentielle comme les plaques de bois OSB (Oriented Strand Board). Leurs petites tailles assurent une mise en œuvre aisée au sein du composite, la contrepartie étant des propriétés spécifiques inférieures aux mêmes fibres de grandes tailles. Les renforts courts sont généralement des fibres de verre employées sous forme de mat. Les composites fabriqués avec ces renforts sont appelés composites de grande diffusion et se caractérisent par un coût de fabrication modéré et des performances mécaniques limitées. Ils se retrouvent principalement dans les applications où le coût prime sur les propriétés mécaniques telles que les pare-chocs automobiles ou l'isolation électrique. Du fait de leurs faibles performances mécaniques, l'utilisation de ces fibres courtes ne sera pas étudiée dans la cadre de cette thèse.

Les fibres longues sont quant à elles presque exclusivement utilisées sous forme orientées. Elles font en général la longueur du matériau, évitant ainsi la perte de propriétés mécaniques du renfort aux jointures des fibres. Elles peuvent être utilisées de manière brute, sous forme de mèches, pour avoir de bonnes propriétés mécaniques dans le sens de la fibre. Elles peuvent également être tissées de différentes façons pour adapter au mieux leurs propriétés mécaniques dans tous les sens du matériau. Les renforts tissés permettent de fabriquer des composites de hautes performances, principalement avec des fibres de carbone. Ces derniers sont onéreux mais possèdent des caractéristiques bien supérieures aux composites de grande diffusion. Ils sont majoritairement réservés à des usages techniques. L'entrecroisement spécifique des fibres au sein du tissu, appelé également armure, se distinguera selon son rapport entre le nombre de fils de chaine (sens de la longueur) et les fils de trame (sens de la largeur). Parmi les nombreuses possibilités de tissage, on retrouve principalement les trois armures suivantes :

- Taffetas : Cette armure est simple et symétrique. Le nombre de fils de trame et de fils de chaine est équivalent dans tous les sens et toutes les directions. Cette configuration procure au taffetas des propriétés isotropes dans l'ensemble du tissage. Néanmoins cette configuration particulière rend le tissu difficilement pliable.

- Sergé : Contrairement au taffetas, le sergé consiste en un enchevêtrement par alternance du fil de trame par-dessus un ou plusieurs fils de chaine puis sous deux ou plusieurs fils de chaine. Cet arrangement donne au tissu sergé une grande drapabilité, permettant de l'utiliser pour des formes complexes.
- Satin : Dans cette armure, le fil de chaine passe par-dessus quatre ou plus fils de trame, puis sous un seul fil de trame. De ce fait, la surface de ce genre de tissu semble n'être constituée que de fils de chaine sans trame visible. Cet enchevêtrement particulier donne généralement au satin un aspect brillant mais tend également à réduire sa solidité.

Les structures de ces armures sont schématisées sur la Figure 2.

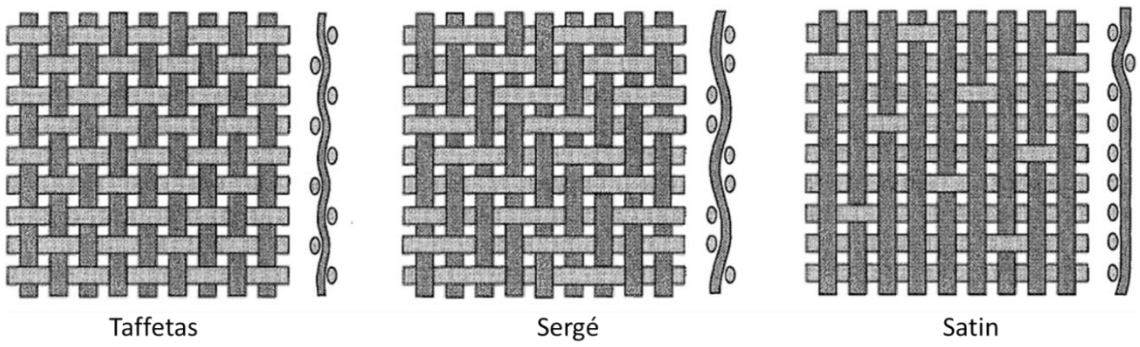


Figure 2 Structures des armures Taffetas, Sergé et Satin.[6]

Les fibres tissées peuvent être de natures et de dimensions variables. Industriellement, les fibres synthétiques les plus utilisées sont constituées de verre, de carbone ou d'aramide. Chacun de ces trois matériaux possède des propriétés de renfort unique.

a) Fibres de verre

Bien que le verre soit à première vue un matériau fragile, il peut néanmoins être tissé et utilisé comme renfort dans un composite grâce à sa taille micrométrique. Ces fibres présentent les mêmes propriétés intrinsèques que le verre « classique » : inertie chimique, isolation thermique et électrique, transparence, … En jouant sur la composition chimique du verre, notamment sur les proportions d'oxydes le constituant, il est possible de fabriquer différents types de fibres : verre de type E (usage classique, bonnes propriétés d'isolation électriques), type R (hautes performances mécaniques), type S2 (balistique), … Cette grande diversité de propriétés rend les fibres verre très polyvalentes dans leur usage : coque de bateau, fibres optiques pour transmettre la lumière, isolation thermique de tuyaux … Leur fabrication suit généralement trois étapes. La première consiste à liquéfier le mélange des constituants du verre en le portant au-delà de sa température de fusion afin d'obtenir un mélange liquide et homogène. Un produit dit fondant peut être ajouté pour abaisser cette température. S'en suit la deuxième étape dite de filage par étirement. À la

manière d'une filature de fibres synthétiques, le verre est étiré à haute vitesse pour créer de fins filaments de verre. Cependant, ceux-ci étant très lisses, il est difficile de les entrelacer directement pour en faire des fils. C'est pourquoi une troisième étape dite d'ensimage est nécessaire. Elle consiste à recouvrir les filaments de deux couches de revêtements. Le premier est l'ensimage « textile » qui assure une meilleure cohésion des filaments entre eux. Le second, appelé ensimage « plastique », améliore la compatibilité entre les fibres et la matrice organique du composite. Les fibres ainsi fabriquées sont alors prêtes à l'emploi. Ce procédé permet d'obtenir des fils de verre, pouvant être tissés comme n'importe quelle fibre textile.

Bien que très performant et peu couteux, le verre souffre d'un défaut inhérent à sa nature : sa forte densité : 2,6 $g.cm^{-3}$. Pour des applications nécessitant des performances élevées et une faible masse, comme l'aéronautique et l'aérospatiale, la fibre de carbone (densité : 1,8 $g.cm^{-3}$) lui est généralement préférée.

b) Fibres de carbone

Depuis de nombreuses années, la fibre de carbone s'est imposée comme référence dans le domaine des renforts de matériaux composites. Sa légèreté et ses excellentes propriétés mécaniques en font un renfort de choix, notamment dans le domaine des matériaux de haute performance. Outre leurs propriétés mécaniques supérieures, les fibres de carbone présentent de très bonnes aptitudes à conduire la chaleur et l'électricité. D'une manière générale, elles sont stables chimiquement à l'exception d'une certaine sensibilité à l'oxydation. Les fibres de carbone peuvent être catégorisées selon deux grands types : fibres à haut module et fibres à haute résistance. Les premières présentent des modules d'Young élevés, caractéristique des fibres rigides, mais induisant par là même une fragilité importante. Elles seront principalement utilisées dans des domaines pour lesquels la rigidité prime sur les autres propriétés mécaniques. À l'inverse, les fibres à hautes résistances présentent quant à elles un module d'Young plus faible induisant ainsi une résistance à la rupture plus importante. Elles constitueront alors des renforts de résistance moindre, mais pouvant être soumis à une déformabilité plus élevée.

Anciennement fabriquées par carbonisation sous atmosphère inerte d'un tissu de type viscose, les fibres de carbone sont aujourd'hui majoritairement fabriquées selon deux autres procédés :

- Fibres ex-brai : le brai est un résidu pétrolier composé de divers hydrocarbures aromatiques. Ce dernier est dans un premier temps filé et étiré à chaud pour orienter ses domaines mésophases dans le sens de la fibre. Les fibres sont ensuite oxydées puis carbonisées à hautes températures afin d'obtenir une structure composée presque

exclusivement de carbone. Elles peuvent également subir un traitement supplémentaire de graphitisation pour augmenter leur module de traction. Ce procédé de fabrication dépend fortement de la nature initiale du brai. De plus, l'étape délicate de filage rend ce procédé de fabrication complexe et onéreux. Ce type de fibres est principalement utilisé pour des applications thermiques et comme renfort haute élasticité.

- Fibres ex-PAN : Elles sont fabriquées à partir de précurseur PolyAcryloNitrile obtenu par des techniques « classiques » de filage de textile synthétique. Ces derniers sont oxydés puis carbonisés à hautes températures. Durant cette étape, les fibres PAN perdent près de 50% de leur masse sous forme de sous-produits gazeux et sont alors composées à plus de 90% d'atome de carbone ; le reste étant de l'azote et de l'oxygène. Comme pour la technologie ex-brai, ces fibres peuvent également subir une étape de graphitisation pour éliminer les dernières traces d'oxygène et d'azote permettant d'augmenter considérablement leur module de traction. Cette méthode de fabrication très polyvalente et compétitive, par rapport à la technologie ex-brai, permet d'ajuster au mieux les propriétés finales des fibres. Elles sont alors principalement utilisées comme renforts dans les matériaux composites.

Ces méthodes de fabrication permettent d'obtenir des fibrilles de carbone d'un diamètre généralement compris entre 5 et 10 µm. Une seule fibrille est bien trop fine pour être tissée. Elle est donc réunie avec d'autres fibrilles pour former une fibre. Un tissu de carbone est donc en réalité un tissage de fibres de carbone, elles-mêmes composées de fibrilles de carbone. Le nombre de fibrilles de carbone par fibre est défini par un nombre suivit d'un « K », préfixe de kilo, soit un facteur multiplicateur de 1000. Ainsi, une fibre 3K est composée de 3000 fibrilles, 6K est composée de 6000 fibrilles … Les plus utilisées sont les mèches de 3K, mais l'on retrouve commercialement une gamme s'étalant de 1K à 48K.

Malgré ses caractéristiques uniques, la fibre de carbone peut ne pas être adaptée à certaines utilisations. En outre, sa très bonne conductivité thermique et électrique peut lui être défavorable et pourra amener à les remplacer par des fibres d'aramide.

c) Fibres d'aramide

L'aramide est un polymère de type polyamide aromatique. La première génération de fibres d'aramide fut commercialisée dans les années 1960 par Du Pont de Nemours. Les fibres d'aramides présentent la particularité d'être extrêmement résistantes à la chaleur, de par leur caractère infusible, même à hautes températures. Contrairement aux fibres de carbones, elles sont pourvues d'un comportement de rupture ductile grâce à leur grande élasticité. De ce fait elles sont

massivement utilisées pour concevoir des renforts de matériaux composites ayant des applications variées : protection balistique, isolation thermique, … On retrouve deux grandes classes de fibres d'aramide, différenciées chacune par l'agencement des substituants des noyaux aromatiques composant les chaines macromoléculaires :

- Meta-aramide (Nomex™) : Les fibres méta-aramide développent de bonnes propriétés de résistance thermique ainsi que de bonnes propriétés de résistance face aux agents chimiques. Elles sont utilisées pour la confection de textiles techniques comme les vêtements de pompiers.
- Para-aramide (Kevlar™) : Les fibres para-aramide présentent de meilleures propriétés mécaniques que les méta-aramide. La position des substituants en para entraine la création de liaisons hydrogène entre les chaines macromoléculaires, augmentant ainsi sa résistance mécanique. Ce type de tissu se retrouve dans tous les domaines de la protection balistique.

La fabrication des fibres d'aramide s'effectue par filage du polymère préalablement mis en solution dans de l'acide sulfurique. Les fibres ainsi créées sont ensuite refroidies dans un bain d'eau avant d'être à nouveau chauffées pour être étirées. Cette étape permet d'augmenter le taux de cristallinité du polymère en alignant les chaines macromoléculaires dans le sens de la fibre.

Les renforts, et notamment les fibres, présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles. Cependant, ils ne peuvent être utilisés seuls car il n'est pas possible de les maintenir dans une forme prédéfinie, les renforts n'étant pas solidaires entre eux. Ainsi, pour qu'un matériau composite soit performant et conserve sa forme, ses renforts doivent être maintenus ensemble par une matrice qui apporte une cohérence globale au matériau.

B) Matrice d'un matériau composite

La matrice constitue le deuxième élément principal des matériaux composites. Son rôle est d'assurer la cohésion globale du matériau, en lui donnant notamment sa forme tout en transférant les contraintes mécaniques aux renforts. Elle sert également à les protéger de l'environnement extérieur. Tout comme les renforts, la matrice peut-être de nature très diverse. Ainsi, on retrouve des matrices organiques (thermoplastique, thermodurcissable, …), minérales (béton, carbure de silicium, …), métalliques (zinc, aluminium, …) ...

Les composites à matrices organiques (CMO) sont les plus répandus grâce à leur faible coût de production. Ce type de matrice utilise un polymère pour lier les renforts. Elles se caractérisent, entre autres, par leur température de transition vitreuse (Tg) dans le cas des thermodurcissables et une température de fusion (Tf) dans le cas des thermoplastiques. Celle-ci s'étend sur une plage

de température plus ou moins large et correspond à un changement de comportement viscoélastique du polymère. Ainsi, en dessous de sa Tg, un polymère est sous sa forme vitreuse, caractérisée par une rigidité importante du réseau. À l'inverse, au-delà de sa Tg, un polymère est dans son état caoutchouteux, caractérisé par une capacité accrue à se déformer sans rupture. Parmi les CMO, deux grandes familles de polymères se distinguent.

a) Polymères thermoplastiques

Les matrices thermoplastiques, comme leur nom l'indique, sont composées de polymères thermoplastiques. Ces polymères sont constitués de chaines macromoléculaires de tailles variables, issues de la polymérisation de monomères monofonctionnels. Les chaines macromoléculaires ne sont reliées entre elles que par des interactions faibles. Il en résulte un polymère ou les chaines macromoléculaires sont enchevêtrées les unes dans les autres. Certaines parties de cet arrangement sont structurées de manière régulière au sein de zone cristalline, d'autres sont totalement désordonnées et forme des zones amorphes. La Figure 3 schématise la structure semi-cristalline d'un thermoplastique.

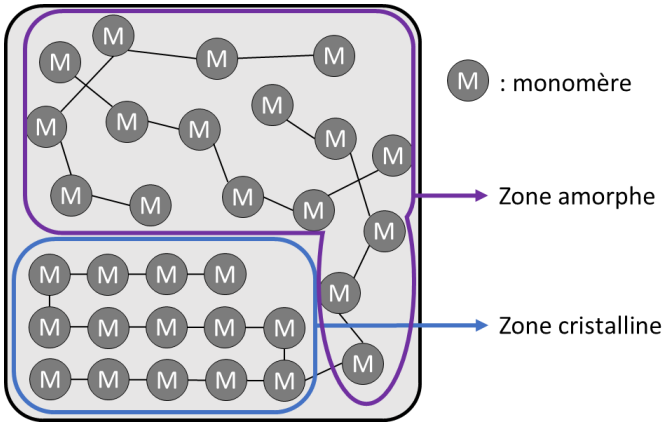


Figure 3 Structure d'un polymère thermoplastique. Les chaines macromoléculaires sont liées entre elles par des liaisons faibles pour former des zones cristallines et amorphes

Cet arrangement particulier leurs confèrent des propriétés thermiques uniques. Ainsi, au-delà d'une température dite de fusion (Tf), le polymère se ramollit et tend vers le comportement viscoélastique d'un liquide. À l'inverse, en le refroidissant en dessous d'une température dite de cristallisation (Tc), le polymère retrouve sa forme solide. Ces deux phénomènes complémentaires peuvent ne pas se produire à la même température, contrairement au phénomène de fusion et de cristallisation des corps purs. La fusion correspond à la température au-delà de laquelle les parties cristallines de l'arrangement des chaines macromoléculaire gagnent grandement en mobilité. Ce phénomène s'explique par la « destruction » des liaisons intermoléculaires faibles à cause de l'augmentation de l'agitation thermique. Ces changements d'états réversibles rendent, en théorie, les thermoplastiques recyclables à l'infini. Cependant,

même si un thermoplastique peut être réutilisé plusieurs fois, ses propriétés mécaniques tendent à se réduire avec le temps. Certains facteurs environnementaux, tels que l'humidité ou la lumière, peuvent également influer sur la recyclabilité de ces matériaux. La Tg d'un thermoplastique est quant à elle reliée à l'augmentation en mobilité des structures amorphes. On parlera alors de polymère semi-cristallin quand celui-ci pourra être caractérisé à la fois par une Tg et par une Tf. Il est à noter que pour un polymère entièrement amorphe, seule sa Tg est observable. Ces phénomènes thermiques peuvent être mis en évidences grâce à des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Historiquement, la mise en forme de ce genre de polymères s'effectue par injection à haute température et haute pression de granulés de thermoplastiques. Ils peuvent être également soufflés pour leur donner des formes creuses comme pour les bouteilles. Les thermoplastiques comportent des familles variées de polymères comme les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène, …), les polyamides (nylon, aramide, …) et bien d'autres (polystyrène, fluoropolymère, chloropolymère, polyester, …). L'intérêt principal de ce type de polymère comme matrice de matériau composite réside dans la recyclabilité aisée de ces plastiques. Cependant, la nécessité de chauffer ces polymères au-delà de leur température de fusion freinent leur utilisation à l'échelle industrielle.

Les matrices thermoplastiques ne seront pas utilisées dans cette étude. Leurs propriétés physico-chimiques ne seront donc pas décrites dans la suite de ce document.

b) Polymères thermodurcissables

Les thermodurcissables sont de loin les polymères les plus utilisés en tant que matrice organique pour composite. Ces polymères sont constitués de chaines macromoléculaires liées entre elles par des liaisons covalentes. Ceci donne lieu à un réseau tridimensionnel obtenu par la réticulation de monomères au minimum difonctionnels. La Figure 4 schématise la structure d'un polymère thermodurcissable.

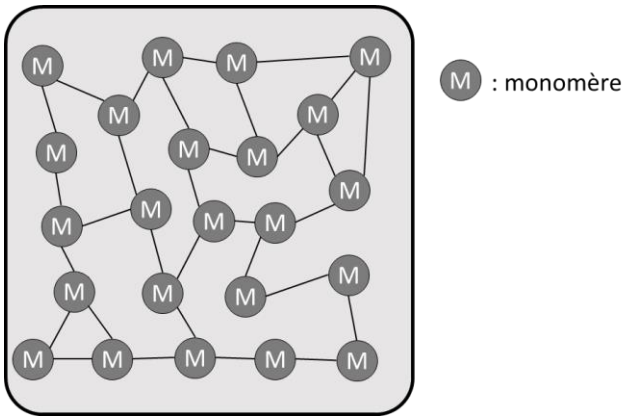


Figure 4 Structure d'un polymère thermodurcissable. Tous les monomères sont liés entre eux par des liaisons covalentes pour former un réseau tridimensionnel

Ces liaisons fortes donnent aux thermodurcissables leurs propriétés uniques : contrairement aux thermoplastiques, ils ne peuvent pas être fondus, leur mise en forme étant irréversible. Ainsi, une fois le réseau formé, celui-ci ne peut plus être remodelé en le fondant car le polymère ne possède pas de point de fusion. Les thermodurcissables ne disposent donc pas d'un caractère recyclable ni réutilisable. Cependant, ce type de polymère présente des avantages uniques non négligeables. De manière générale, un thermodurcissable développera des propriétés mécaniques supérieures aux thermoplastiques. De plus, ces réseaux ont la particularité d'être insolubles, augmentant fortement leur résistance aux produits chimiques, et donc leur aptitude à protéger les renforts d'un composite. Enfin, leur infusibilité en fait des matériaux résistants à la chaleur sans se déformer.

Les monomères thermodurcissables, plus couramment appelés résines, se présentent généralement sous forme liquide, facilitant ainsi leur manipulation. De plus, ils ne nécessitent pas obligatoirement d'apport de chaleur pour être mis en forme et polymérisés. C'est en partie grâce à la combinaison de ces deux facteurs que les polymères thermodurcissables sont utilisés comme matrice au sein de matériaux composites. Le mécanisme de réticulation de ce genre de polymère varie en fonction de la nature des monomères. On peut citer les familles de monomères de type vinylesters, polyuréthanes, polyépoxydes, polyesters insaturés … Ces deux dernières sont particulièrement utilisées en tant que matrice dans les composites et seront présentées plus en détails dans la suite de ce document.

C) Mise en œuvre et caractérisation des matériaux composites

Outre les renforts et la matrice, la méthode de mise en œuvre des composites affecte également les propriétés du matériau. Ces dernières sont mesurables grâce à des techniques de caractérisations propres aux composites et permettent de les comparer aux autres matériaux conventionnels.

a) Mise en œuvre des composites

En raison de la grande variété des éléments pouvant servir à fabriquer des composites, il existe de multiples méthodes de mise en œuvre. Le choix de l'une de ces techniques dépend de nombreux facteurs tels que la géométrie de la pièce, la cadence de production, la reproductibilité, le nombre de pièces à fabriquer … Les méthodes de mise en œuvre des composites sont classées dans deux grandes catégories :

- Mise en œuvre par voie humide : la résine est employée sous sa forme liquide. L'imprégnation des renforts se réalise durant la fabrication du matériau composite.
- Mise en œuvre par voie sèche : les renforts sont imprégnés puis la résine est partiellement réticulée. Ce semi-produit, aussi appelé préimprégné, peut alors être stocké sur de longues périodes (plusieurs mois) si la vitesse de polymérisation de la résine est faible à température ambiante. Un stockage frigorifique peut être mis en place pour les formulations dont la vitesse de polymérisation est plus élevée. La réticulation complète de la matrice s'obtient en chauffant le préimprégné à la température recommandée par le fabriquant. L'imprégnation automatique permet d'obtenir un meilleur contrôle du taux de renfort. Les renforts non tissés ne peuvent pas être utilisés pour fabriquer des préimprégnés.

Les propriétés d'un composite sont optimales lorsque les renforts et la matrice sont parfaitement liés entre eux. Dans le cas d'une mise en œuvre par voie humide, le point délicat peut être la présence de bulles d'air emprisonnées dans la résine qui conduit à la formation de cavités dans la structure du composite après polymérisation. Cette porosité fait grandement chuter les propriétés mécaniques du matériau. Une étape de compactage est alors nécessaire pour éliminer ces bulles et améliorer l'imprégnation des renforts.

Dans la suite de cette partie, nous reviendrons plus en détails sur quelques méthodes de fabrication de composites à matrice thermodurcissable.

o *Moulage au contact*

Le moulage au contact est la méthode de fabrication de composite par moule ouvert la plus ancienne. Elle consiste, dans un premier temps, à appliquer sur la surface d'un moule un agent de démoulage puis une couche de gelcoat qui donnera une face lisse au composite. Par la suite, l'opérateur de production dépose des couches de renforts imprégnés avec une résine liquide jusqu'à obtenir l'épaisseur souhaitée. L'empilement est ébullé avec un rouleau pour éliminer l'air emprisonné et améliorer l'imprégnation des renforts. Cette dernière étape joue le rôle de

compactage. Toute l'opération se réalise à température ambiante et à pression atmosphérique. Le moulage au contact est schématisé sur la Figure 5.

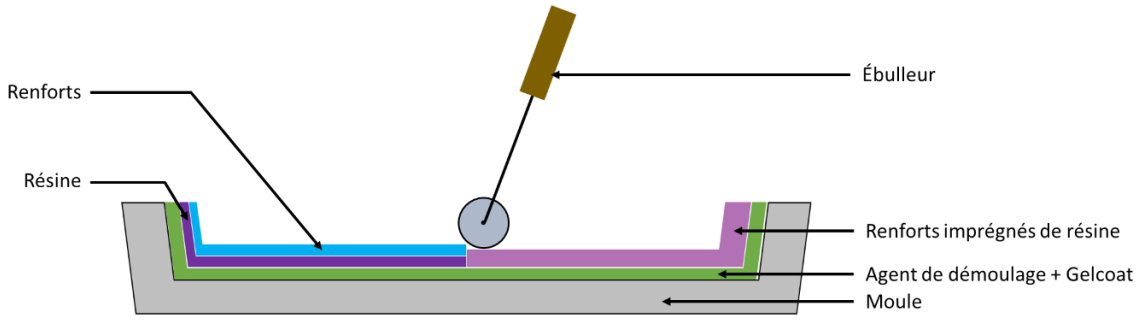


Figure 5 Schéma de mise en œuvre par moulage au contact

Cette méthode, entièrement manuelle, est bien adaptée à la fabrication de pièces de grandes dimensions et de formes complexes. De plus, elle nécessite peu de moyen matériel, ce qui la rend intéressante pour des pièces sur-mesure. Cependant, la qualité du composite est fortement dépendante de l'opérateur de fabrication. De plus, ce facteur humain réduit de manière drastique la cadence de production. Elle est employée pour réaliser des piscines, du mobilier urbain, …

- *Infusion sous vide*

L'infusion sous vide est également une méthode de fabrication de composites par moule ouvert. Tout comme le moulage au contact, ce procédé nécessite un moule enduit de démoulant et de gelcoat. Les renforts non imprégnés sont disposés sur le moule puis le montage est scellé grâce à une bâche étanche. Le tout est mis sous vide pour permettre à la résine de se diffuser par aspiration dans le montage et ainsi imprégner les renforts. Dans ce cas-là, c'est la mise sous vide qui fait office de compactage. L'opération se réalise à température ambiante. L'infusion sous vide est schématisée sur la Figure 6.

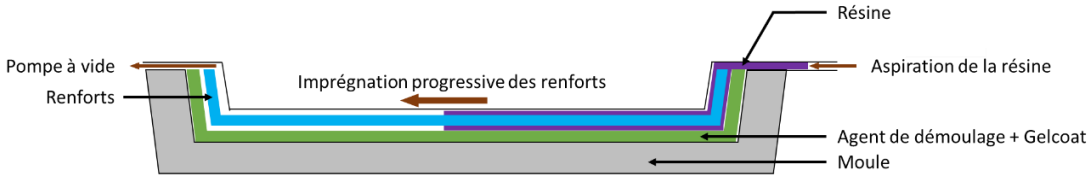


Figure 6 Schéma de mise en œuvre par infusion sous vide

Cette technique s'affranchit grandement du facteur humain et permet donc d'obtenir une meilleure reproductibilité de fabrication des pièces composites. La mise sous vide permet d'éliminer efficacement les bulles d'air piégées dans les renforts et également de réduire les émissions de composé s organiques volatiles. Contrairement au moulage par contact, les pièces sont fabriquées en une seule étape ce qui rend le matériau final bien plus homogène. Cependant, la mise sous vide de l'assemblage nécessite une installation complexe pour obtenir un compactage régulier. De plus, le temps de gélification de la résine doit être réglé correctement pour ne pas

qu'elle polymérise avant d'avoir imprégné l'entièreté des renforts. L'infusion sous vide permet de fabriquer des composites de grandes tailles de manière reproductible et s'utilise pour fabriquer de nombreuses pièces composites : coque de bateau, pare chocs automobiles, …

- *Autoclave*

La mise en œuvre par autoclave s'inscrit dans la catégorie des méthodes de fabrication par moule fermé. Cette technique utilise une enceinte hermétique dans laquelle sont présents deux moules. Les renforts et la résine sont déposés entre ceux-ci, puis l'ensemble est fermé et mis sous-vide. L'enceinte hermétique est mise en pression, généralement une dizaine de bars, et les moules sont chauffés pour amorcer la polymérisation de la matrice. Cette méthode est bien adaptée à l'utilisation de préimprégnés pégueux. La mise en œuvre par autoclave est schématisée sur la Figure 7.

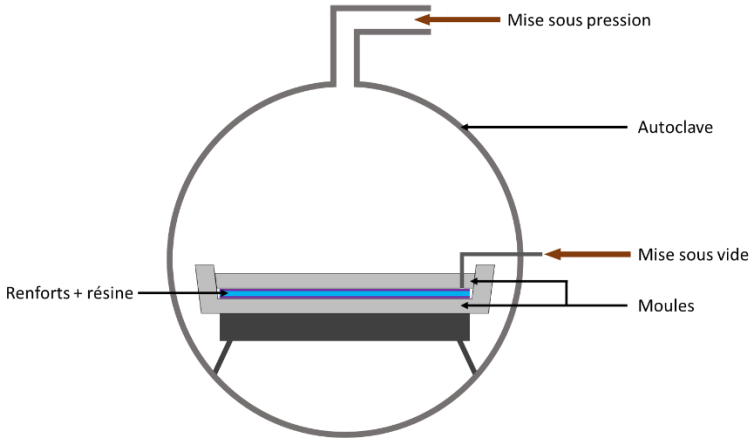


Figure 7 Schéma de mise en œuvre par autoclave

L'autoclave est une technique de fabrication particulièrement reproductible grâce au contrôle total de la température et de la pression de mise en œuvre. Ce procédé permet d'obtenir des composites de hautes performances avec un taux de renfort très élevé. Cependant, un autoclave est une installation très onéreuse, ce qui limite son utilisation aux composites à fortes valeurs ajoutées comme ceux utilisés dans le domaine aéronautique.

- *Compression à chaud*

La compression à chaud est également une méthode de mise en œuvre par moule fermé. Cette technique nécessite l'utilisation d'une presse hydraulique dont les plateaux sont thermostatés. Ces derniers sont préalablement enduits de démoulant puis les renforts et la formulation résine - durcisseur sont déposés sur le plateau inférieur. La presse chauffée est ensuite activée pour comprimer le mélange. Sous l'action de compression de la presse, la formulation imprègne les renforts et l'excès éventuel va alors fluer en dehors des plateaux. La durée et la température de pressage sont définies par le temps de réticulation de la matrice et l'épaisseur de

la pièce. La presse est ensuite ouverte pour pouvoir récupérer le composite. Les préimprégnés secs sont particulièrement adaptés à cette méthode de mise en œuvre. La mise en œuvre par compression à chaud est schématisée sur la Figure 8.

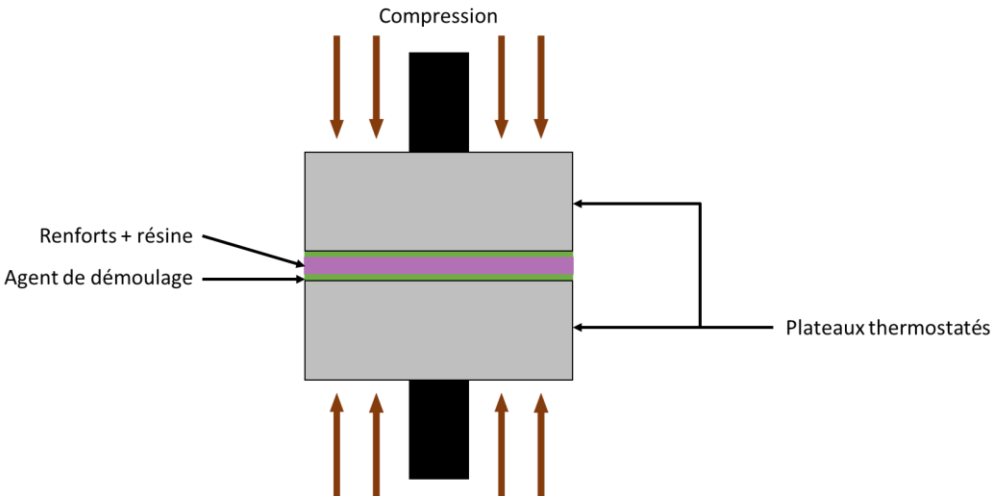


Figure 8 Schéma de mise en œuvre par compression à chaud

Cette technique permet de comprimer les matériaux à des pressions pouvant dépasser les 100 bars. De ce fait, la compression à chaud permet d'obtenir des pièces avec un taux de renfort très important. De plus, cette technique s'adapte bien à la fabrication de pièces en chaine grâce à sa cadence de production qui peut atteindre plus de 30 pièces par heure. Cependant, cette méthode ne permet pas de fabriquer des matériaux avec des formes complexes. Bien souvent, la géométrie de la pièce est plane. Cette méthode est employée dans cette thèse pour réaliser des plaques composites.

- *Enroulement filamentaire*

L'enroulement filamentaire est un procédé de fabrication de pièces composites cylindriques ou sphériques entièrement automatisé. La technique consiste à enrouler des fibres préalablement imprégnées de résine sur un mandrin qui fait office de moule. Ce dernier est mis en rotation afin d'être entièrement recouvert de plusieurs couches de fibres. La dépose des fibres peut s'effectuer avec un robot capable d'appliquer des angles de dépose qui modifient les propriétés du matériau. La tension appliquée aux fibres durant l'étape de dépose assure un compactage efficace du matériau. L'enroulement est, si nécessaire, placé dans une étuve pour finaliser la polymérisation de la résine. Cette méthode de mise en forme est schématisée sur la Figure 9.

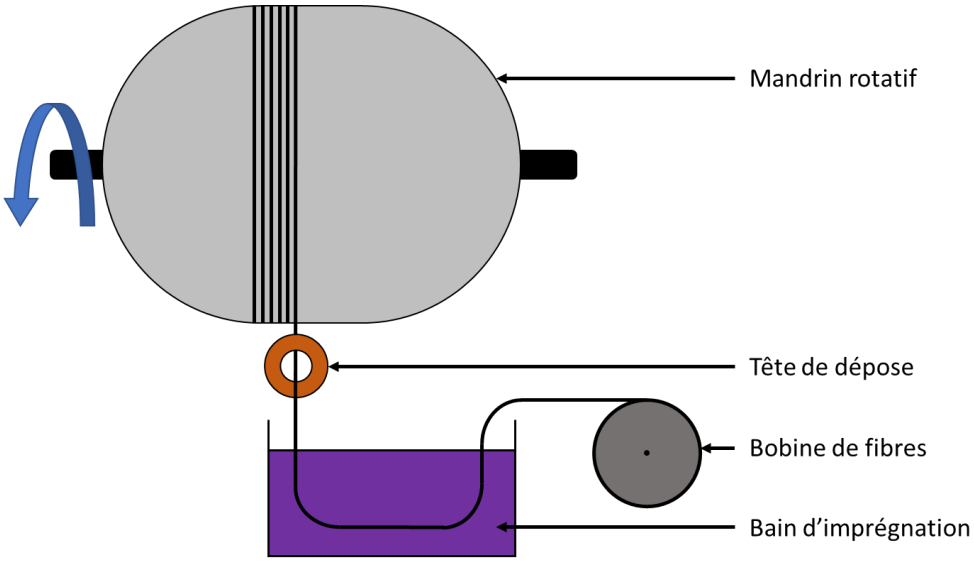


Figure 9 Schéma de mise en œuvre par enroulement filamentaire

Ce procédé de fabrication produit des pièces composites identiques à une cadence soutenue. Dans le cadre du projet Magyar, l'enroulement complet d'une citerne dure environ 8 heures. En outre, le contrôle automatique de l'imprégnation des fibres permet d'atteindre des taux de renforts élevés. Ce procédé n'est cependant utilisable qu'avec des fibres longues et nécessite une installation complexe et onéreuse. Cette méthode de mise en œuvre est idéale pour concevoir des pièces cylindriques soumises à des contraintes de pression interne, telles que des citernes ou des canalisations. C'est la technologie de fabrication de composite utilisée par Magyar dans le cadre du projet Light Tank.

Toutes ces méthodes sont grandement utilisées pour fabriquer des composites à matrice organique. Leurs propriétés sont déterminées selon diverses méthodes de caractérisation.

b) Caractérisation des composites

Les composites à matrice organique se trouvent à la frontière des domaines de la chimie et des matériaux. Leur matrice organique confère au matériau des propriétés physico-chimiques propres aux polymères. Leurs renforts octroient, quant à eux, des propriétés mécaniques remarquables. La caractérisation d'un composite dans son ensemble nécessite donc des études poussées, propres à chacune de ces deux disciplines.

○ *Caractérisation physico-chimique d'un composite*

La matrice polymère d'un composite assure la cohésion du matériau. Il est nécessaire de connaitre avec précision ses caractéristiques physico-chimiques pour obtenir un composite de qualité. La caractérisation de la matrice a pour but de déterminer sa structure chimique et son interaction avec les renforts. Les paragraphes suivants présentes différentes techniques de caractérisation physico-chimiques des matériaux composites à matrice organique.

Taux de conversion de la matrice

Le suivi du taux de conversion de la matrice permet de déterminer la cinétique et l'avancement de la réaction de polymérisation. Il est obtenu en mesurant la concentration des monomères qui n'ont pas encore réagi. Cette dernière est proportionnelle à l'aire des bandes infrarouges correspondant aux fonctions réactives de la résine. Des analyses par spectroscopie infrarouge permettent donc de suivre l'évolution de la conversion des monomères en fonction du temps. Cette caractérisation est décrite plus en détails dans le chapitre 2.

Taux de renfort

Le taux de renfort d'un composite désigne la proportion des renforts rapportée à l'ensemble du matériau. Il est exprimé en pourcentage (massique, volumique) et sa méthode de mesure dépend du type de renforts utilisé. Quand ceux-ci sont stables à haute température (> 600°C), il est possible de calciner le composite pour les récupérer et mesurer la différence de masse entre ces derniers et la masse initiale du composite (NF EN ISO 1172). Cette méthode de quantification destructive, couramment utilisée pour les matériaux renforcés avec des fibres de verre, n'est cependant pas adaptée aux composites renforcés par des fibres organiques. En effet, dans ce cas-là, une calcination a pour conséquence de brûler la matrice mais également les fibres. Il est néanmoins possible de déterminer le taux de renfort en mesurant la différence de masse entre la pièce composite et la masse théorique des renforts. Cette dernière est estimée grâce au grammage de la fibre utilisée (ISO 14127). Cette méthode de mesure est particulièrement efficace pour les renforts tissés. Cette procédure de détermination du taux de renfort est utilisée dans cette thèse. D'autres techniques alternatives peuvent être employées : dissolution chimique de la matrice (norme NF EN 2564), étude de la propagation d'ondes thermiques[7], …

Porosité

Les interactions entre la matrice et les renforts jouent un rôle sur la qualité du composite. Une mauvaise imprégnation des renforts conduit à la formation de porosités au sein du matériau. Ces dernières vont altérer la cohésion du matériau et faire chuter ses propriétés mécaniques proportionnellement au pourcentage volumique des porosités.[8] Il est généralement admis que l'affaiblissement du matériau est mesurable pour des valeurs de porosité supérieures à 0,5 - 1 % volumique. Le taux de porosité d'un composite se détermine selon différentes méthodes : micro-tomographie[9], ultrason[10], analyse d'image… Cette dernière permet notamment d'obtenir de nombreuses informations sur la nature, la répartition et la taille des porosités. La Figure 10 est un exemple de porosités observées avec un Microscope Électronique à Balayage (MEB) sur un composite à matrice époxyde renforcé par des fibres de carbone.

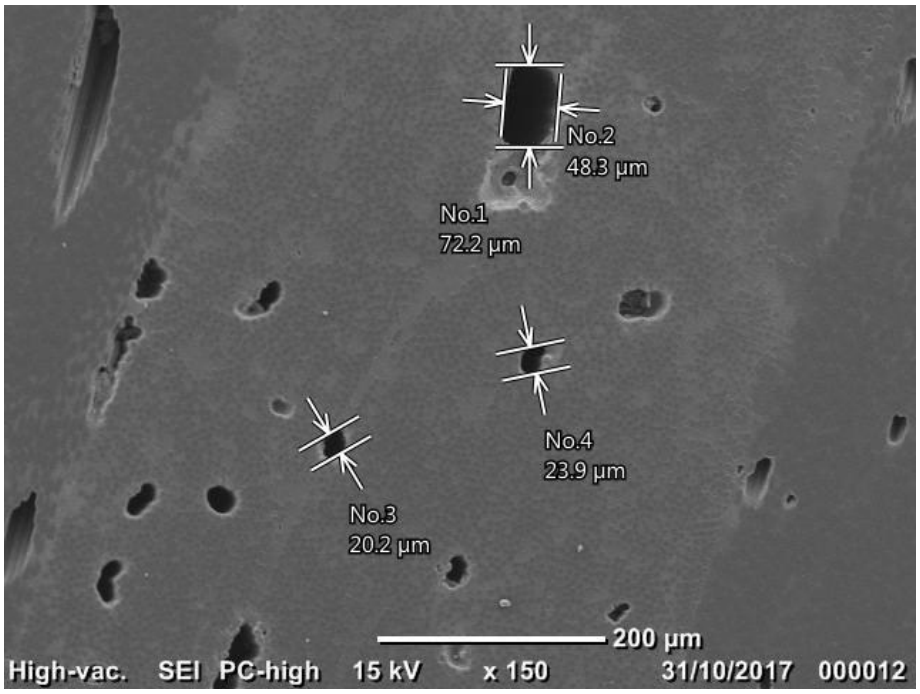


Figure 10 Porosités d'un matériau composite à matrice époxyde renforcé par des fibres de carbone. MEB (x150)

Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques d'une matrice polymère définissent l'évolution de son comportement en fonction de la température. Dans le cas d'une résine thermodurcissable, c'est la transition vitreuse (Tg) qui délimite le passage du polymère d'un état vitreux (rigide) à un état caoutchouteux (souple). Pour une résine polymérisée sans renforts, cette dernière est généralement mesurée par DSC (NF EN ISO 11357-2, ASTM D3418). La Tg mesurée par cette technique se manifeste sur le thermogramme par un décrochement de la ligne de base induit par le changement de la capacité calorifique du polymère. Ce phénomène s'étale sur une gamme de températures plus ou moins large en fonction de la vitesse d'analyse. Pour comparer la transition vitreuse de plusieurs polymères, il est nécessaire de toujours relever la valeur de la Tg de la même manière.

La Figure 11 présente les différentes méthodes de mesure de la Tg par DSC.

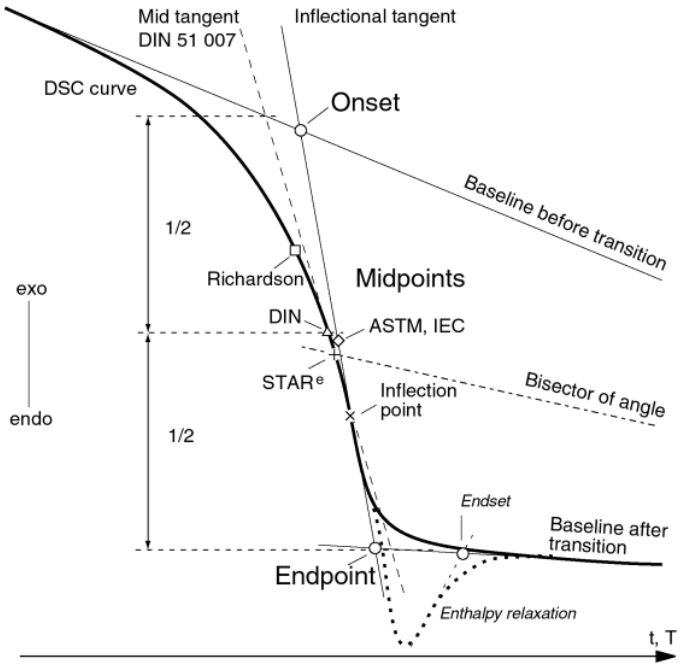


Figure 11 Méthodes de mesure de la Tg en DSC (source : Mettler Toledo)

L'enthalpie de polymérisation d'une résine est également quantifiable en DSC. La caractérisation d'un composite par DSC est cependant difficilement réalisable. Il est possible d'extraire la résine du matériau afin de l'étudier seule. Néanmoins, cette approche nécessite une préparation minutieuse de l'échantillon pour ne pas le polluer avec des morceaux de renforts. Si la Tg est le seul paramètre à évaluer, il est possible d'étudier un échantillon complet du composite (matrice + renforts). Néanmoins, le résultat de l'analyse est fortement dépendant de la proportion des différents constituants du matériau. En effet, plus le taux de renfort est élevé, plus le signal thermique de la Tg, qui dépend de la quantité de matrice, est faible.

Une alternative est alors d'effectuer une mesure par analyse mécanique dynamique (DMA). Cette dernière sollicite mécaniquement le composite à différentes températures pour obtenir ses propriétés thermomécaniques. La valeur de la Tg obtenue par DMA dépendra de la fréquence de sollicitation du matériau. Ainsi, pour des échantillons différents, il est nécessaire de conserver les mêmes paramètres d'analyse pour pouvoir les comparer. Bien que les résultats obtenus par DMA et DSC ne rendent pas compte des mêmes phénomènes physiques, les deux méthodes permettent néanmoins d'estimer une valeur cohérente de la température de transition vitreuse de la matrice d'un composite.

Ces propriétés physico-chimiques sont grandement liées à la matrice du composite. Les renforts, quant à eux, influent principalement sur les propriétés mécaniques du matériau.

- *Caractérisation mécanique d'un composite*

Les renforts d'un composite apportent au matériau ses propriétés mécaniques. Le choix judicieux de ceux-ci, combiné à une mise en œuvre adaptée permettent de fabriquer des composites à hautes performances mécaniques. La caractérisation de leurs propriétés mécaniques est donc nécessaire pour connaitre avec précision les qualités d'un matériau composite.

Les propriétés mécaniques d'un composite dépendent de l'agencement des renforts qui le constituent. L'influence de ce paramètre peut être mise en avant par des tests de traction. Pour un composite renforcé avec des fibres unidirectionnelles, le sens des essais de traction permet d'étudier différents aspects du matériau. Ainsi, une traction dans le sens longitudinal des fibres permet de mesurer la résistance à la traction des renforts. A l'inverse, la mesure dans le sens transversal des fibres permet de quantifier l'adhésion à l'interface renforts - matrice.

Il est également possible de déterminer les propriétés mécaniques propres aux composites lamellés. L'ILSS (de l'anglais : Interlaminar Shear Strength) est une grandeur définissant la résistance au cisaillement interlaminaire d'un composite. Cette méthode de caractérisation quantifie la force de cisaillement nécessaire pour séparer deux couches d'un composite. Elle se déroule selon un protocole de flexion 3 ou 4 points sur appuis rapprochés, qui favorise le cisaillement entre les couches du composite. Le type de rupture de l'échantillon détermine la validité du test. Ces différents modes de ruptures sont présentés dans les normes internationales. Dans le cadre du projet Light Tank, c'est la norme NF EN ISO 14130 qui a été utilisée.

Enfin, la caractérisation mécanique des composites se fait également grâce à des essais de flexion. Ces derniers consistent à appliquer une charge sur le matériau pour mesurer sa résistance à la flexion. Ce test permet de connaitre avec précision les limites de sollicitation mécanique du matériau au-delà desquelles son intégrité physique n'est plus assurée.

II. POLYMÉRISATION DES RÉSINES THERMODUCISSABLES

Au sein de la famille des thermodurcissables, les résines polyesters et époxydes sont les plus couramment utilisées. Les premières, de par leur faible coût de production, sont présentes dans les applications grand public, alors que les secondes sont davantage réservées aux applications dites de hautes performances.

A) Chimie des polyesters insaturés

La famille des polyesters insaturés regroupe les résines ayant dans leur motif de répétition des fonctions esters. Les monomères constituants ces résines sont synthétisés par

polycondensation de diols et de diacides carboxyliques, généralement sous leur forme anhydride. Les monomères ainsi obtenus se présentent sous la forme de chaines macromoléculaires, plus ou moins longues, régulièrement ponctuées d'insaturations. Ces grandes chaines polymériques confèrent à la résine une très grande viscosité. Elle est alors diluée avec des monomères vinyliques, comme du styrène. Ce dernier va s'intégrer au réseau lors de la réticulation en créant des ponts entre les chaines macromoléculaires polyester au niveau de leurs insaturations. Il joue le rôle de diluant réactif étant à la fois monomère et solvant. À la fin de la polymérisation, il n'est plus présent qu'a l'état de traces. Le réseau ainsi obtenu est un copolymère de résine polyester et vinylique. Le mécanisme de polymérisation radicalaire d'une résine polyester insaturée est présenté sur la Figure 12.

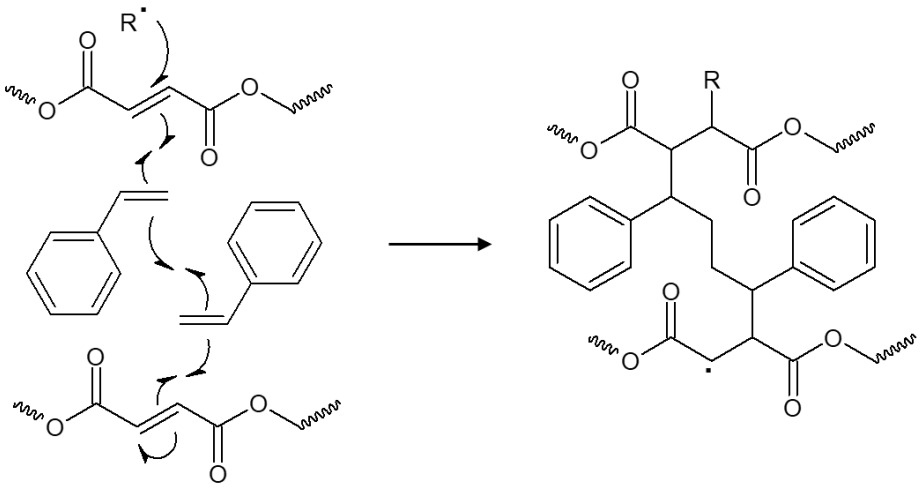


Figure 12 Mécanisme de polymérisation radicalaire d'une résine polyester insaturée diluée avec du styrène

Ces résines réticulent suivant un mécanisme de polymérisation radicalaire. Ces radicaux sont habituellement générés par voie thermique.

Dans le premier cas, on utilise généralement un peroxyde porté au-delà de sa température de décomposition. Cette réaction est caractérisée par la scission homolytique de la fonction peroxyde conduisant à la libération de deux radicaux dans le milieu réactionnel. Un accélérateur peut être ajouté à la formulation pour catalyser la dégradation du peroxyde. Il s'agit généralement de sel de cobalt ou d'amines aromatiques tertiaires. La décomposition du peroxyde étant néanmoins naturelle à température ambiante, une résine à laquelle on ajoute cet amorceur n'est pas stable dans le temps, même en étant réfrigérée. Sa durée de conservation (ou pot-life) est alors dépendante de la température de stockage ainsi que de la nature du couple accélérateur / peroxyde utilisé.

Il est aussi possible, bien que cela soit peu utilisé, de réaliser un amorçage par voie photochimique. Dans ce cas, la résine peut être conservée sur de longues périodes à température

ambiante dès lors qu'elle n'est pas exposée à la lumière. Cette technique d'amorçage utilise des molécules dénommées photoamorceurs, qui ont la particularité de libérer des espèces réactives (radicaux, cations, anions, …) lorsqu'ils sont soumis à une irradiation lumineuse. La longueur d'onde d'irradiation devra cependant faire partie de la gamme d'absorption lumineuse du photoamorceur. Celle-ci dépendra des groupes chromophores du photoamorceur et pourra être modifiée chimiquement par l'ajout ou le retrait de certains de ceux-ci.

Même sans amorceur, ces résines peuvent polymériser naturellement à cause d'une exposition à la lumière ambiante ou de l'agitation thermique de la formulation. Pour éviter ce phénomène, un inhibiteur est ajouté à la formulation. Il s'agit généralement de dérivés phénoliques ou quinoniques qui possèdent la capacité de piéger les radicaux libres.[11,12] Un radical stable tel que le (2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy (TEMPO) peut également servir d'inhibiteur. Ces inhibiteurs captent les radicaux libres et les rendent non réactifs en les délocalisant sur l'ensemble de la molécule par résonnance. Ce type de mécanisme est présenté sur la Figure 13.

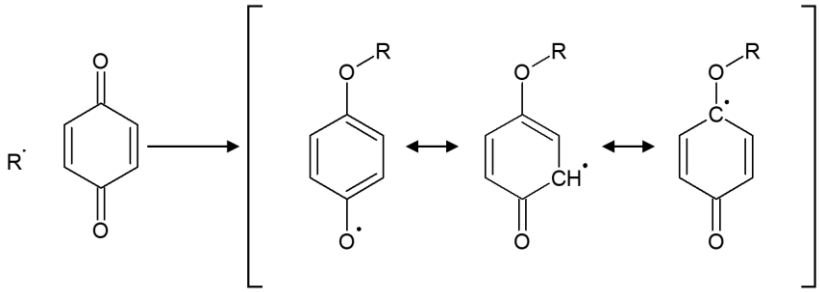


Figure 13 Mécanisme de stabilisation d'un radical libre par de la quinone

Le faible coût des résines polyester est leur principal atout. Elles se retrouvent sous divers noms commerciaux : Nuvopol™ (Mäder), Laromer™ (BASF) … Elles sont utilisées seules (vernis, gelcoat, …) ou comme matrice dans un composite, généralement renforcée avec de la fibre de verre (coque de bateau, carrosserie automobile, …). Les résines polyesters sont largement utilisées pour des applications pour lesquelles les performances mécaniques sont secondaires par rapport au coût de fabrication. Si les propriétés mécaniques priment sur le prix, alors la résine polyester est généralement remplacée par une résine polyépoxyde, plus onéreuse mais également plus performante.

B) Chimie des polyépoxydes

Un polyépoxyde (ou plus communément époxy) est un polymère thermodurcissable tridimensionnel obtenu par la polymérisation d'une résine époxyde avec un durcisseur. La polymérisation s'effectue grâce à l'ouverture du cycle époxyde de la résine par les fonctions

réactives du durcisseur. Cette réaction ne faisant pas intervenir d'espèces radicalaires, la polymérisation des époxydes n'est pas sensible à l'oxygène de l'air. Cependant, l'eau a un impact sur les propriétés finales du polymère.[13] Les résines époxydes thermodurcissables se composent de monomères avec une fonctionnalité égale ou supérieure à deux. Il s'agit fréquemment d'oligomères avec un degré de polymérisation faible. La DiGlycidylEther de Bisphénol A (DGEBA) (et ses dérivés) est de loin la famille de résine époxyde la plus communément utilisée, avec plus de 75% des parts de marché mondiales de toutes les résines époxydes.[14] Elle se retrouve dans l'industrie sous divers noms commerciaux : Araldite™ (Huntsman), Epon™ (Hexion). Elle est synthétisée par la réaction du diphénylolpropane avec de l'épichlorhydrine, en présence de soude. Sa structure chimique est basée sur une molécule de Bisphénol A (ou plusieurs enchainées les unes avec les autres) avec à chacune des extrémités une fonction époxyde. (Figure 14)

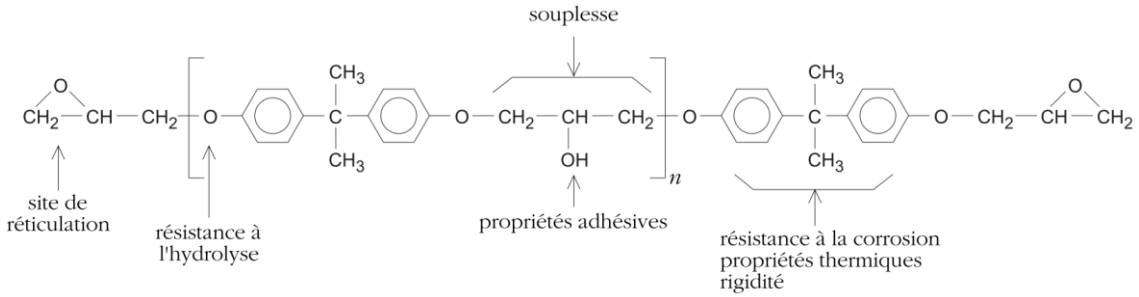


Figure 14 Structure d'un oligomère DGEBA reliée à ses propriétés[15]

Les propriétés de la DGEBA dépendent de sa structure. Ainsi, les noyaux aromatiques apportent au polymère une rigidité importante et de bonnes propriétés thermiques. La souplesse du monomère est reliée aux structures aliphatiques de la molécule. Les bonnes propriétés d'adhésion de la résine sont liées aux fonctions alcools capables de créer des liaisons hydrogènes. Enfin, les fonctions réactives époxydes se trouvent à chaque extrémité de la molécule. Dans le cadre du projet Light Tank, c'est la résine Araldite 1564™ qui a été retenue comme résine époxyde. La structure et la densité de réticulation du réseau tridimensionnel obtenues par polymérisation sont fortement dépendantes de la nature chimique de la résine et du durcisseur. Celui-ci est de nature très diverse : amine, phénol, mercaptan, isocyanate, anhydride …

Les amines sont de loin le type de durcisseur le plus utilisé pour réticuler une résine époxyde. Elles sont principalement employées pour des utilisations dites de hautes performances ; elles se vendent sous divers noms commerciaux : Aradur™ (Huntsman), EPIKURE™ (Hexion) … Les amines, de par leur caractère basique et nucléophile, ouvrent les cycles époxydes en suivant un mécanisme de polyaddition par étape. Une amine primaire va dans un premier temps réagir avec une fonction époxyde pour donner un alcool secondaire et une amine secondaire. Cette dernière va de nouveau réagir avec une fonction époxyde pour former un nouvel alcool secondaire et une

amine tertiaire. À ce stade, l'amine tertiaire ne peut plus réagir directement avec une fonction époxyde. Elle va cependant catalyser la réaction entre les époxydes et les alcools secondaires. Néanmoins, cette dernière est peu observée du fait de l'encombrement stérique des amines tertiaires. La réaction d'ouverture des cycles époxydes par les amines est favorisée par les groupes hydroxyles, notamment les alcools. Cette polymérisation s'autocatalyse du fait de l'accumulation grandissante des fonctions alcools dans le milieu. Le mécanisme de polymérisation est présenté sur la Figure 15.

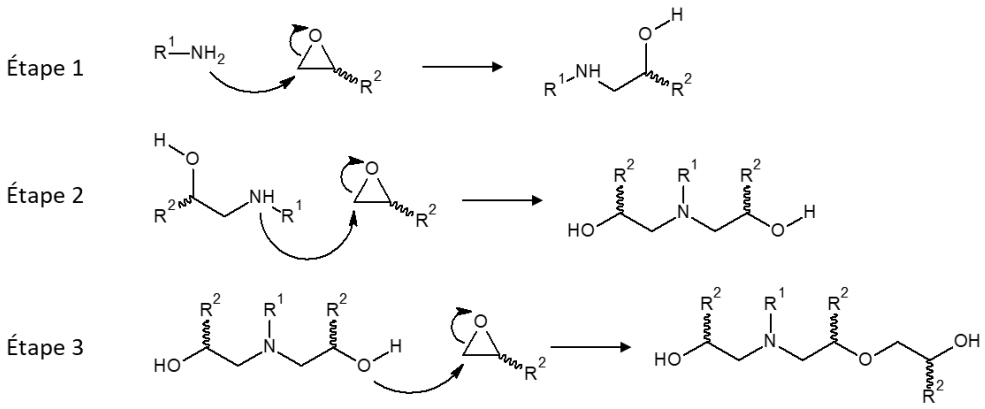


Figure 15 Mécanisme de polymérisation d'une formulation époxyde - amine

Dans le cadre du projet Light Tank, c'est l'amine Aradur 3474™ qui a été retenue comme durcisseur. La structure des amines impacte directement les propriétés finales du polymère.[16] Ainsi, ces durcisseurs sont généralement des polyamines dont la structure et la fonctionnalité sont finement ajustées pour obtenir les propriétés voulues. De manière générale, les amines aliphatiques présentent une réactivité élevée à température ambiante mais des propriétés thermomécaniques faibles. À l'inverse, les amines aromatiques donnent les meilleures propriétés mécaniques mais nécessitent un apport thermique conséquent pour totalement réticuler. Les amines cycloaliphatiques servent de compromis entre ces deux paramètres.

En plus de ces propriétés structurales, le rapport molaire époxyde - amine joue un rôle prépondérant dans la formation du polymère. Un déséquilibre dans ce ratio entraine la baisse significative des propriétés physico-chimiques et mécaniques du réseau.[17,18]

De nos jours, les composites à matrice époxy sont largement utilisés par l'industrie, notamment comme matériaux hautes performances. La majorité est réticulée par polymérisation thermique de la résine époxyde en présence de durcisseur. Toutefois, un mécanisme d'homopolymérisation des époxydes est également possible pour réticuler le réseau. Dans ce cas-là, on obtient un réseau tridimensionnel polyéther.

C) Photopolymérisation de résine thermodurcissable

La réticulation d'une résine thermodurcissable peut se réaliser selon deux types de mécanismes de polymérisation : par étapes ou en chaine. Le premier consiste en une suite de réactions indépendantes entre les fonctions réactives des monomères. Avec ce processus, la polymérisation s'arrête quand l'un des réactifs disparait. C'est le mécanisme de polymérisation des systèmes époxyde – amine.

Le second mécanisme de réticulation est appelé polymérisation en chaine. Celui-ci se caractérise par la croissance rapide des chaines macromoléculaires grâce à un intermédiaire réactif qui se régénère après chaque réaction. Il est subdivisé en trois étapes :

- Amorçage : Création d'un centre actif : radical ou ion (cation, anion). Dans le cas d'une photopolymérisation, la création du centre actif procède d'une réaction photochimique.
- Propagation : Réaction en chaine entre le centre actif et les monomères pour les inclure dans la chaine macromoléculaire. Un centre actif est régénéré après chaque réaction.
- Terminaison : Désactivation du centre actif et arrêt de la polymérisation. Ce processus est provoqué par des causes physiques (consommation totale des réactifs, piégeage des centres actifs dans le réseau) mais également spécifique à certains types de centres actifs (exemple de terminaison spécifique de la polymérisation radicalaire : dismutation et / ou recombinaison. La première va conduire à la création de deux molécules dont les extrémités sont différentes alors que la deuxième va lier entre elles deux molécules).

La polymérisation nécessite une énergie d'activation pour amorcer la réaction. La manière la plus courante d'apporter cette énergie est de chauffer le milieu réactionnel. Une autre alternative consiste à amorcer la réaction sous irradiation lumineuse, i.e. créer les centres actifs par réaction photochimique. Ce type de réaction est appelé photopolymérisation. Dans les faits, seul l'amorçage de la réaction est modifié, la propagation et la terminaison restant inchangées.

De nombreuses recherches ont affiné la compréhension des phénomènes de photopolymérisation en chaine. Une molécule, le photoamorceur, sensible à la lumière est irradiée par une source lumineuse dont le spectre d'émission correspond au spectre d'absorption de celle-ci. Elle va alors absorber l'énergie lumineuse et passer à un état excité. De là, différents réarrangements intramoléculaires ou intermoléculaires peuvent se produire et mener à la création d'un centre actif de polymérisation. Ce dernier va être capable d'amorcer la réaction de

polymérisation. Au-delà de cette étape, la polymérisation est comparable à une polymérisation amorcée par voie thermique. Le centre actif va alors se propager de monomère en monomère par une réaction en chaine pour former des chaines macromoléculaires de plus en plus grandes.

Les différents types de photopolymérisation sont regroupés selon la nature de leur centre actif, qui peuvent être de nature radicalaire ou ionique.

a) Photopolymérisation radicalaire

La photopolymérisation radicalaire se caractérise par l'utilisation d'un radical comme centre actif de polymérisation. Ce dernier est libéré par la décomposition d'un photoamorceur soumis à un rayonnement UV. On distingue alors deux catégories de système photoamorceur.

o *Photoamorceurs de type 1*

Les photoamorceurs de type 1 regroupent les systèmes photosensibles libérant un ou plusieurs radicaux lors d'une réaction de décomposition monomoléculaire. Ces photoamorceurs absorbent la lumière, passent dans un état excité puis se décomposent. Dans la plupart des cas, le mécanisme correspond à la rupture homolytique d'une liaison covalente C-C située en α d'une cétone aromatique. Il peut également se produire, en de rares occasions, une scission en position β.[19] La structure des photoamorceurs de type 1 définit leur réactivité mais leur impose également leur gamme d'absorption lumineuse. Celle-ci se réduit généralement au domaine des UV ou proche visible. On retrouve dans cette catégorie les photoamorceurs couramment employés tels que les oxydes de phosphines (Oxyde de diphényl (2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine : TPO, oxyde de Phenyl-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine : BAPO ; voir Figure 16), les dérivés d'acétophénone, …

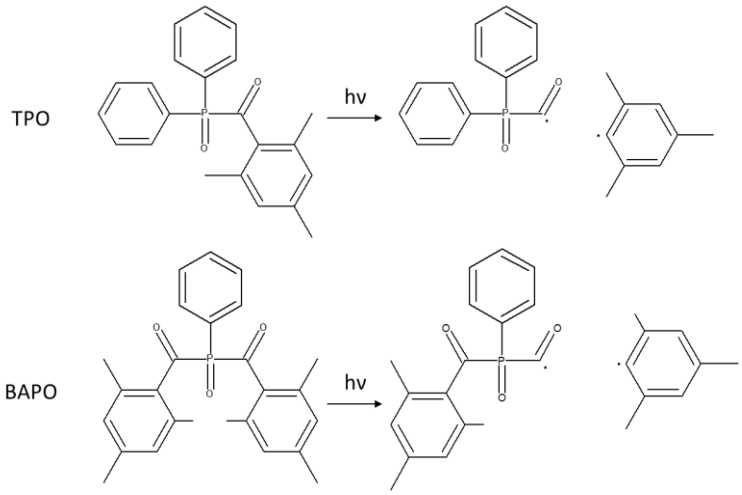


Figure 16 Mécanisme monomoléculaire de génération de radicaux du TPO et du BAPO par scission homolytique en α d'une cétone aromatique dans l'état excité triplet

○ *Photoamorceurs de type 2*

Les photoamorceurs de type 2 regroupent les systèmes photoamorceurs utilisant un mécanisme bimoléculaire de génération de radicaux. Comme pour les photoamorceurs de type 1, les photoamorceurs de type 2 absorbent la lumière puis passent dans un état excité. Cependant, à ce stade, le photoamorceur interagit par transfert d'électron, de proton ou d'hydrogène avec un co-amorceur. Cette réaction de photo-oxydoréduction génère finalement des radicaux libres dans le milieu (voir Figure 17). L'avantage de ces systèmes réside dans leur modularité : la structure du photoamorceur peut être modifiée pour affiner au mieux la gamme d'absorbance lumineuse. Cette flexibilité permet l'utilisation de molécules variées telles que les dérivés benzophénone, phenylglyoxylate[20], thioxanthone, … De même, le choix du co-amorceur impacte directement la réactivité du système. Ce dernier peut être de nature très diverse : amines tertiaires, donneurs d'hydrogène, …

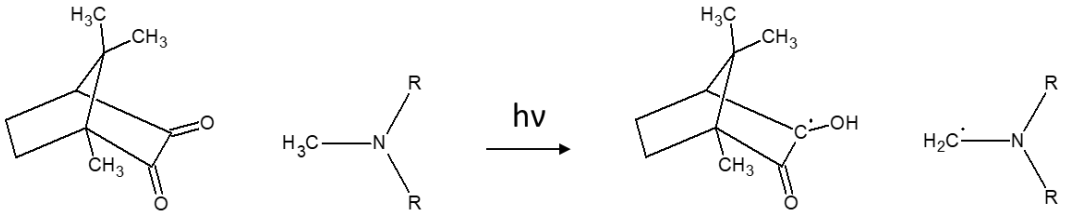


Figure 17 Mécanisme bimoléculaire de génération de radicaux de la camphorquinone en présence d'une amine par transfert d'hydrogène

Les radicaux sont particulièrement sensibles au dioxygène de l'air. Ce dernier réagit avec un radical libre pour former un radical oxygène nettement moins réactif. Le dioxygène peut également désactiver l'état excité d'un photoamorceur, abaissant alors drastiquement sa réactivité. Il est donc préférable, dans la mesure du possible, de s'en affranchir en travaillant sous vide ou en atmosphère inerte. Cependant, des études ont montré qu'il était possible de se servir de cette inhibition pour une application couche à couche de photocomposites.[21]

b) Photopolymérisation ionique

La photopolymérisation ionique est caractérisée par un centre actif ionique, généralement cationique ou anionique. Il est possible de réaliser ce type de polymérisation sous air car les ions ne sont pas sensibles à l'oxygène. Elles sont également qualifiées de vivantes car les réactions de terminaison ne sont pas forcément spontanées et les centres actifs peuvent persister dans le temps.

○ *Photopolymérisation cationique*

La photopolymérisation cationique utilise un cation comme centre actif de propagation de la réaction. Un photoamorceur cationique, aussi appelé photogénérateur d'acide, est une

substance capable de libérer un (ou plusieurs) acide lorsqu'elle est soumise à une irradiation lumineuse. La photopolymérisation cationique a émergé dans les années 1970 avec le développement de sels d'aryle diazonium. L'essor de ces derniers a cependant été freiné par leur grande instabilité thermique. Cette technologie a connu une révolution quand Crivello et al. ont, pour la première fois, réalisé une photopolymérisation cationique grâce à des sels d'iodonium en 1977[22], puis avec des sels de sulfonium en 1979.[23] Ces sels ont connu un succès important, notamment grâce à leur stabilité thermique bien supérieure à celle des sels d'aryle diazonium. Ces molécules font parties de la famille des sels d'onium. Il a par la suite été démontré la possibilité de sensibiliser ces systèmes sous lumière visible avec des colorants.[24,25] D'autres systèmes ont été également étudiés comme les sels d'aryldiazonium[26], sels d'halonium[27], ainsi que certains complexes métalliques.[28]

Le mécanisme de photopolymérisation d'une résine époxyde par un sel de sulfonium est décrit sur la Figure 18. Cette réaction conduit à la création d'un réseau de type polyéther.

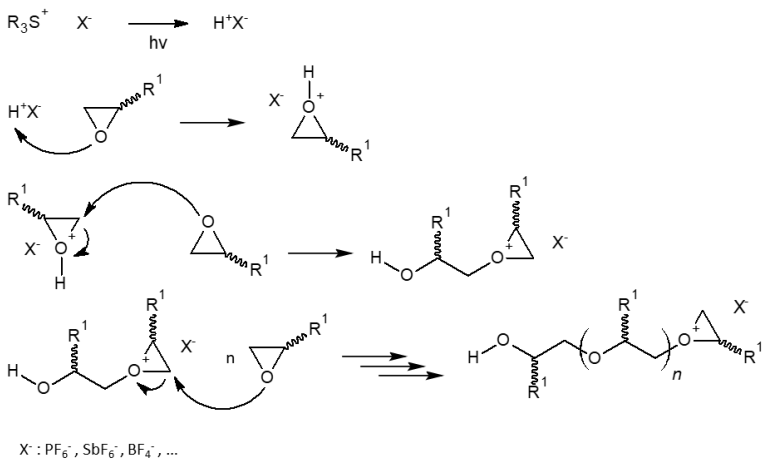


Figure 18 Mécanisme de photopolymérisation d'une résine époxyde par un sel de sulfonium $R_3S^+X^-$

Le mécanisme de photodécomposition des sels d'onium dépend de leur structure. Cependant, leur réactivité photochimique est régie par les mêmes règles. Ainsi, un sel d'onium est composé d'un cation et d'un contre ion. Le premier détermine la réactivité photochimique du composé : λ_{max}, coefficient d'absorption molaire, rendement quantique, photosensibilisation, stabilité thermique … Le contre ion détermine quant à lui la réactivité de polymérisation : force de l'acide, nucléophilie, efficacité d'amorçage, constantes de vitesse et de propagation …

La polymérisation cationique est grandement utilisée pour polymériser des résines époxydes. Elle est également capable d'amorcer la polymérisation d'autres monomères tels que des éthers de vinyl, lactones, …[29] Grâce à cette grande variété d'utilisation, les d'oniums ont connu un succès industriel important. Ils sont vendus sous diverses dénominations commerciales : Irgacure™ (BASF), SpeedCure™ (Lambson), Omnicat™ (IGM) …

○ *Photopolymérisation anionique*

La photopolymérisation anionique utilise un anion comme centre actif de réaction. Celui-ci est généré par la décomposition d'une photobase lorsqu'elle est soumise à une irradiation lumineuse. La première photobase organique a été décrite en 1990 par Fréchet et Cameron. Ils ont réussi à photogénérer une amine en utilisant un carbamate photolabile.[30] Depuis, plusieurs équipes ont travaillé sur cette approche et d'autres photobases ont été mises au point. Il a ainsi été démontré en 2018, qu'une amine photolatente pouvait amorcer une réaction de polymérisation click de type thiol-époxyde.[31]

D'autres études ont notamment démontré la possibilité de synthétiser des photobases sous forme de sels. En 1998, Ananda M. Sarker et al., présentèrent leurs travaux sur la photogénération d'une amine tertiaire grâce à un complexe de tétraphénylborate.[32] Une décennie plus tard, une étude a rapporté la première photopolymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'une caprolactone grâce à la libération d'une molécule de 1,5,7-triaza-bicyclo [4.4.0] dec-5-ene (TBD).[33] Enfin, plus récemment, K. Arimitsu expose ses travaux décrivant l'utilisation d'une photobase dérivée d'une thioxanthone pour photogénérer du TBD.[34] Celle-ci offre la possibilité de gérer finement le groupe chromophore de la molécule et permet donc de faire varier aisément la gamme d'absorbance lumineuse de la photobase. Son mécanisme est détaillé sur la Figure 19.

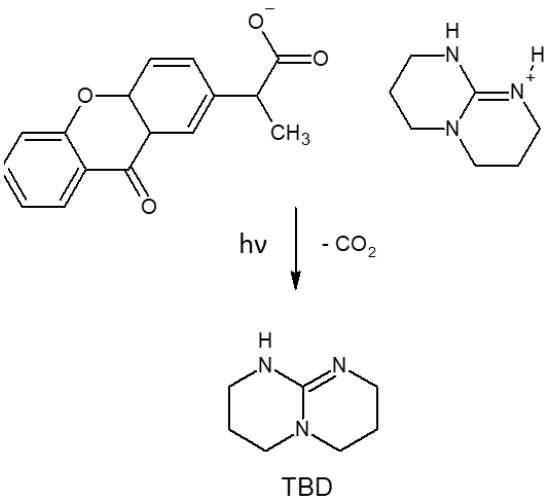


Figure 19 Mécanisme de photogénération du TBD par la photobase développée par Arimitsu

Du fait de leur récent développement, peu de photobases sont proposées commercialement. On peut néanmoins citer la gamme WPBG de chez Wako ou le sel de 2-(9-Oxoxanthen-2-yl) propionic acid 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-ene développé par le professeur Arimitsu et vendu, entre autres, par TCI.

Récemment, une nouvelle gamme de photoamorceurs s'est détachée des catégories précédemment citées. Des travaux ont mis en évidence des systèmes photoamorceurs capables

de générer des centres actifs de type radicalaire et / ou ionique en fonction de la longueur d'onde d'irradiation[35] ou de la concentration en co-amorceur.[36] D'autres travaux, menés par D. Wang et al., ont mis en évidence un système catalytique pouvant générer à la fois des cations et des radicaux, par voie photochimique ou thermique.[37,38]

c) Photopolymérisation : des contraintes physiques pour les fortes épaisseurs

La photopolymérisation possède de nombreux avantages : rapidité de réaction, contrôle spatial et temporel, mise en œuvre à température ambiante … Grâce à cela, la photopolymérisation présente un intérêt certain pour réticuler les matrices organiques des matériaux composites. Néanmoins, son utilisation reste marginale dans ce domaine du fait des contraintes qu'impose ce genre de milieu épais et chargé. En effet, la photochimie s'appuie sur les photons et est donc assujettie aux mêmes limites physiques que les techniques de spectroscopie. L'évolution de l'absorbance lumineuse au sein de la matière est déterminée selon diverses équations, notamment la loi de Beer-Lambert[39] :

Équation 1 - Équations régissant l'absorbance de la lumière au sein de matière

$$A = -log_{10}T = log_{10}\frac{I_0}{I} = l \times C \times \varepsilon$$

- A : Absorbance
- T : Transmittance
- I_0 : Intensité énergétique initiale
- I : Intensité énergétique transmise
- l = longueur du trajet optique (cm)
- C = concentration (mol.L^{-1})
- ε = coefficient d'atténuation molaire (L.mol^{-1}.cm^{-1})

Comme énoncé dans l'Équation 1, l'absorbance de la lumière augmente proportionnellement en fonction de la distance du trajet optique. Autrement formulé, l'intensité lumineuse transmise diminue en fonction de la profondeur d'un échantillon.[40] Dans une solution, ceci peut aisément être contourné en abaissant la concentration. Néanmoins avec une résine, la concentration ne peut être modifiée au risque de modifier ses propriétés physico-chimiques.

Cette absorbance du milieu donne lieu à un gradient d'intensité lumineuse dans la profondeur du matériau, impactant directement la réactivité photochimique des photoamorceurs et donc par conséquent la conversion de la résine. Ce phénomène fait grandement chuter les propriétés mécaniques du composite lorsque son épaisseur augmente.[41,42]

Depuis quelques années cependant, de nouvelles études ont mis en lumière des techniques pour contourner les problèmes précédemment cités et permettre ainsi la photopolymérisation des matrices organiques de matériaux composites.

III. PHOTOCOMPOSITES : DÉVELOPPEMENT ET APPLICATIONS

Un photocomposite est un matériau composite pour lequel la polymérisation de la matrice polymère est obtenue de manière partielle ou entière par réaction photochimique.[43,44] Cette voie de mise en œuvre apporte une flexibilité au procédé de fabrication, notamment grâce à l'utilisation des nouvelles sources d'irradiation LED.[45] Dans le contexte actuel de développement durable, la fabrication de photocomposite a fortement gagné en intérêt grâce à la rapidité et l'efficacité énergétique que procure la photochimie. Des avancées notables dans le développement de nouveaux systèmes d'irradiation expliquent également cet engouement.

A) Contexte du développement des photocomposites

Historiquement, la photopolymérisation était employée pour réticuler des revêtements de faibles épaisseurs : quelques dizaines de micromètres. Les sources lumineuses employées étaient alors des lampes à décharge utilisant le principe physique de luminescence. Ces lampes sont constituées d'une ampoule dans laquelle un gaz ou de la vapeur métallique est enfermé à haute pression. En faisant circuler un courant électrique à l'intérieur, le gaz est ionisé et émet des photons. La nature du gaz et sa pression font varier le profil du spectre lumineux émis. De nombreux gaz sont utilisés dans la fabrication de ces lampes : du néon pour une couleur rouge, du xénon pour un blanc proche du spectre solaire ou du mercure pour des ultraviolets (UV). Ce rayonnement est particulièrement efficace pour amorcer les réactions de photochimie, du fait de sa forte intensité énergétique. Le spectre lumineux de ces lampes est un spectre polychromatique comportant plusieurs raies d'émissions réparties principalement entre 250 et 450 nm. Bien qu'offrant une gamme d'émission spectrale étendue, la majorité des raies sont comprises dans l'UV-C et l'UV-B. Ces longueurs d'ondes, très énergétiques, se propagent peu en profondeur car elles sont absorbées par la plupart des composés organiques. Par conséquent, ces lampes sont peu efficaces pour photopolymériser la résine d'un composite de forte épaisseur. Enfin, elles posent de nombreux problèmes environnementaux et de sécurité à cause du mercure sous pression qu'elles contiennent.

Au cours de la dernière moitié du XXème siècle, une nouvelle technologie de lampe basée sur le principe de l'électroluminescence a émergé : les LED (Light-Emitting Diode, Diode électroluminescente en Français). Elles sont constituées d'un matériau semi-conducteur qui, lorsqu'il est traversé par un courant électrique, va recombiner un électron et un trou d'électron pour générer un photon. La longueur d'onde d'émission dépendra alors des matériaux constituants le semi-conducteur. Il en résulte un spectre lumineux monochromatique. Les premières LED produites dans les années 1960 émettaient de la lumière infrarouge et rouge. Les lumières jaune

et verte ont été obtenues dans les années 1970. Les LED bleues efficaces sont lancées dans les années 1990, même si leur développement avait commencé à partir des années 1970. Enfin, la combinaison de toutes ces sources lumineuses a permis de créer les LED blanches au milieu des années 1990 (voir Figure 20).

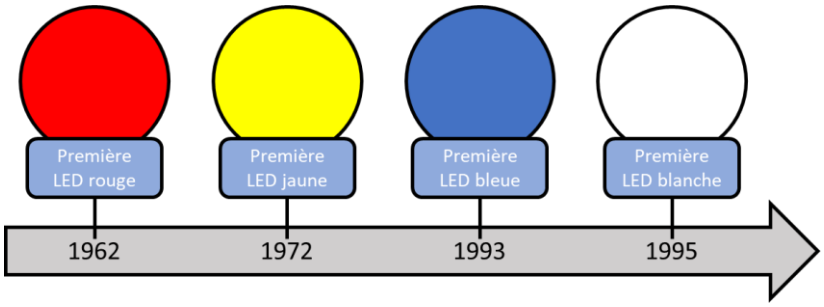


Figure 20 Historique du développement des LED colorées

Aujourd'hui, les LED sont plus compactes et plus sûres que ne l'étaient les anciennes lampes à vapeur de mercure. Elles possèdent également d'autres avantages : faible consommation électrique, absence de temps de chauffe, pas de dégagement d'ozone … De plus, elles ont permis de décaler le spectre d'émission vers des longueurs d'ondes visibles, moins absorbées par les résines organiques. La lumière peut alors traverser plus facilement un composite dans toute son épaisseur. Toutes ces caractéristiques font que les LED remplacent progressivement les lampes à vapeur de mercure dans le domaine de la photopolymérisation.

B) Développements académiques des photocomposites

L'étude de la mise en œuvre de composites par voie photochimique s'est tout d'abord cantonnée aux matériaux renforcés par des renforts transparents à la lumière. Les fibres de verre, en étant transparentes aux UV à partir de 350 nm, remplissent parfaitement ce rôle.

a) Photocomposites UV

Pour obtenir une polymérisation homogène dans la profondeur du matériau, la résine et les renforts doivent être transparents à la longueur d'onde d'irradiation. Les longueurs d'onde visibles sont donc à privilégier pour durcir le composite. Seul le photoamorceur doit absorber la lumière. Il est cependant nécessaire que ses sous-produits de décomposition n'absorbent pas la lumière à leur tour, au risque d'empêcher la diffusion de celle-ci dans le milieu. Cette particularité des sous-produits à être transparents à la longueur d'onde d'irradiation est appelée photoblanchiment. Coons et al. ont démontré la faisabilité de cette approche au cours des années 1990 en utilisant un éther d'éthyle benzoïne pour photopolymériser une résine vinylester renforcée avec des fibres de verres.[46] Par la suite, de nouvelles molécules ont été développées afin de maximiser spécifiquement ce comportement. C'est le cas des oxydes de phosphine

(TPO, BAPO, …)[47] qui, en plus d'absorber la lumière dans le domaine visible, font preuve d'un remarquable pouvoir de photoblanchiment. Néanmoins à forte concentration, cette capacité s'en trouve réduite, engendrant l'apparition d'un gradient de conversion des monomères dans la profondeur du matériau.[48] Il est dès lors nécessaire d'identifier l'optimum de concentration en photoamorceur à utiliser pour obtenir les propriétés mécaniques les plus élevées. De nombreuses études ont depuis démontré la capacité de ces photoamorceurs à réticuler des composites aussi performants que leurs équivalents obtenus par polymérisation thermique.[49–51] La photopolymérisation de composites transparents à la lumière est notamment utilisée pour réparer des canalisations. Cette application industrielle sera présentée plus en détail dans la suite de ce document.

Les stratégies de photopolymérisation présentées dans cette partie sont néanmoins inefficaces lorsque les renforts utilisés sont opaques.[52] Ces derniers bloquent la diffusion de la lumière et interrompent la polymérisation en profondeur. Une approche différente est nécessaire pour photopolymériser ce type de composite.

b) Photocomposites dual-cure

Le principe d'une polymérisation dual-cure consiste à combiner dans un même milieu réactionnel, deux types de réactions de polymérisation. Celles-ci peuvent être photochimique-photochimique, thermique-thermique ou photochimique-thermique. Cette dernière est également subdivisée en deux catégories : synergique (l'une déclenche l'autre) ou totalement indépendante. C'est notamment le cas pour certains IPN (Interpenetrating Polymer Network) basés sur deux réseaux différents : l'un polymérisé photochimiquement, l'autre thermiquement.[53,54]

Dans le cas d'un procédé synergique, il est possible de formuler un système dual-cure capable de réticuler entièrement un composite sans que la lumière ne le traverse. La source lumineuse va photopolymériser la résine à la surface d'un échantillon ; cette dernière réaction est alors suffisamment exothermique pour dégrader un amorceur thermique. Ce dernier polymérisera ainsi le matériau dans le reste de sa profondeur.

L'une des voies pour y parvenir repose sur la polymérisation frontale cationique induite par des radicaux (Radical Induced Cationic Frontal Polymerization – RICFP). Elle est décrite pour la première fois par A. Mariani et al., en 2004[55] puis par D. Bomze et al., en 2015.[56] Pour ces derniers, leur système repose sur la présence d'un amorceur thermique radicalaire (1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethanediol) et photochimique cationique (iodonium). L'amorçage de la réaction peut se faire par l'une ou l'autre de ces deux voies. Les deux amorceurs peuvent être

activés synergiquement. Ainsi, lorsqu'un échantillon est soumis à une irradiation UV, l'exothermie de la réaction de photopolymérisation amorcera la décomposition de l'amorceur thermique. Le radical ainsi généré va réagir avec le iodonium par une réaction redox pour former un autre cation capable de polymériser à son tour les époxydes. Cette réaction étant elle-même exothermique, elle va pouvoir à son tour amorcer la décomposition de l'amorceur thermique. Cette réaction autocatalysée va alors se propager à l'ensemble du matériau grâce à un front de polymérisation et le durcir dans toute sa profondeur (voir Figure 21). Ce front se déplace également dans un milieu chargé avec des particules de silice.[57] Cette dernière approche a permis de mettre en œuvre des composites renforcés par des fibres de verre[58] et de carbone.[59] D'autres applications ont été trouvées à la RICFP, notamment la photopolymérisation en milieu aqueux.[60] La Figure 21 présente la propagation d'un front de polymérisation thermique photoinduit.

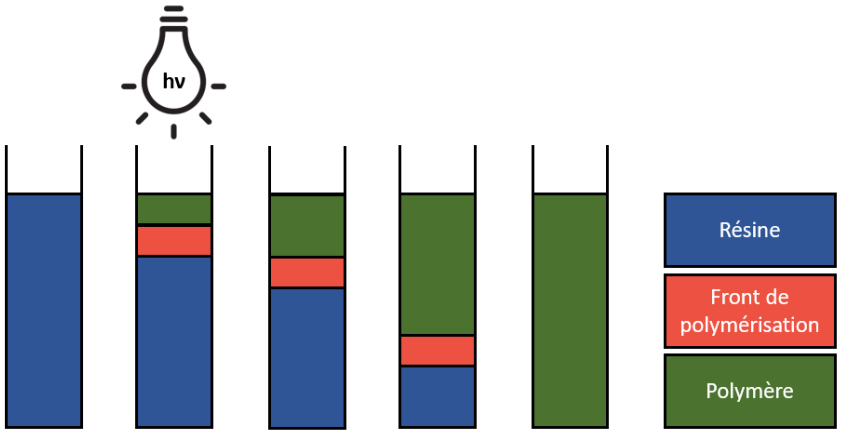


Figure 21 Schéma de la propagation d'un front de polymérisation thermique photoinduit

Dans une autre approche dual-cure, des études ont montré que les sels de pyrylium sont capables d'amorcer la polymérisation cationique de résines époxydes via une activation photochimique ou thermique.[43,44,61,62] Comme précédemment, l'amorçage photochimique de surface engendre la création d'un front de polymérisation thermique qui se propage dans la profondeur du matériau. Cependant, dans le cas des sels de pyrylium, le photoamorceur et l'amorceur thermique sont une seule et même molécule. L'utilisation du sel de tétrafluoroborate de triphenylpyrylium (TPP) sera développée plus en détails dans le Chapitre III.

L'intérêt de ces deux approches consiste à tirer le meilleur de chaque type de polymérisation : une réaction rapide sur commande de photopolymérisation en surface et une polymérisation thermique homogène dans la profondeur du matériau. Il est alors possible de fabriquer des photocomposites photo-thermiques dual-cure aussi performants que ceux obtenus par voie thermique.[63]

Ce type de polymérisation photo-thermique dual-cure est également réalisable avec des résines polymérisant par voie radicalaire.[64–66] Il est également possible d'associer un mécanisme de polymérisation photochimique et redox pour réticuler un échantillon dont la surface est partiellement protégée des rayons lumineux.[67]

Ces différentes approches trouvent pleinement leur place pour photopolymériser des composites opaques ; la pénétration de la lumière en profondeur du matériau n'étant plus un facteur indispensable pour réticuler la matrice.

C) Photocomposites : transferts technologiques vers l'industrie

La photopolymérisation de la matrice organique d'un composite offre de nombreux avantages non négligeables à l'échelle industrielle. Si la polymérisation thermique nécessite l'utilisation de fours imposants pour chauffer les produits, la photopolymérisation est, quant à elle, réalisée à température ambiante avec des lampes qui sont bien plus compactes. Les formulations de résines photopolymérisables ne requièrent pas l'utilisation de solvants, ce qui réduit fortement l'impact environnemental du procédé de fabrication. Les réactifs sont stables dans le temps s'ils ne sont pas exposés à la lumière, ce qui facilite leur stockage même sur de longues périodes. Enfin, les vitesses de réaction de photopolymérisation sont supérieures à celles obtenues par voie thermique. Pour toutes ces raisons, la photochimie est de plus en plus utilisée dans l'industrie pour durcir la matrice organique des matériaux composites.

a) Photocomposites commerciaux

Des photocomposites sont déjà commercialisés par certaines entreprises. C'est le cas d'entreprises telles que France Liner, Reline Europe et Brandenburger qui proposent de réparer des canalisations en utilisant des chemises de réhabilitation photocomposites. Elles sont faites de fibres de verre imprégnées d'une résine polyester ou vinylester thermodurcissable. Ces chemises sont déployées dans les conduites à rénover, gonflées pour épouser la forme de l'ancienne canalisation puis durcies photochimiquement. Ce procédé évite la pose d'une nouvelle canalisation qui aurait nécessitée des travaux lourds de terrassement. Les photocomposites offrent l'avantage de pouvoir être préparés en amont dans une usine spécialisée et stockés jusqu'à trois mois, contre seulement trois semaines pour leurs analogues thermiques. Une fois la chemise introduite dans la canalisation à réparer, la réticulation de la résine s'effectue en l'espace de quelques heures.

Les photocomposites sont également utilisés dans le domaine dentaire pour combler et reconstruire les dents. Les amalgames de mercure étaient jusqu'alors utilisés à cette fin. Cependant, de par leur aspect métallique inesthétique et leur possible toxicité [68,69], ils sont de plus

en plus délaissés au profit des composites à matrice organique. Ces derniers sont tout aussi durables[70] et peuvent être colorés pour prendre la couleur des dents adjacentes. Ces composites sont réticulés au niveau de la bouche du patient, ce qui implique le difficile recours à une polymérisation thermique. Des études ont alors été conduites pour mettre au point un voie alternative par photopolymérisation. Les premiers essais sont menés à la fin des années 1970 et démontrent la viabilité de ces matériaux. Les premières versions de composites dentaires étaient réticulées par photopolymérisation à 365 nm d'une résine méthacrylate en présence d'éther d'éthyle benzoïne.[71,72] Ce système photocatalytique est par la suite remplacé par le couple camphorquinone / amine (voir Figure 17) qui offre l'avantage d'être sensible à des longueurs d'ondes plus élevées (450 – 500 nm), moins nocives pour le patient.[73] Les recherches actuelles tentent de corriger certains effets indésirables de ce système comme le jaunissement du composite, le taux de conversion de la résine en profondeur, … [74]

b) Photocomposites industriels : nouveaux procédés innovants

D'autres technologies, à des degrés divers de maturité, ont pour ambition d'être massivement utilisées dans l'industrie. Ainsi, l'impression 3D est une bonne candidate pour créer des photocomposites. Cette méthode est notamment employée par le système ATROPOS du laboratoire +LAb. Ce robot est capable d'imprégner, d'imprimer et photopolymériser des composites renforcés avec des fibres de verre. Une technique analogue, CF3D, est développée par l'entreprise Continuous Composites. La Figure 22 présente le système ATROPPOS durant une impression 3D.

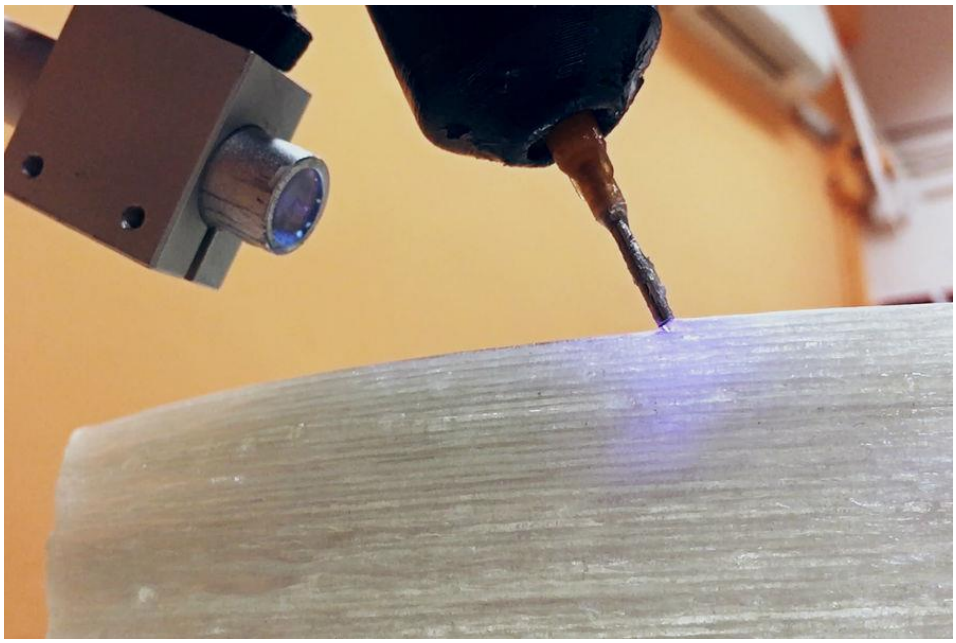


Figure 22 Système ATROPOS du laboratoire +LAb

L'enroulement filamentaire peut également être adapté à la fabrication de photocomposites. Avec des fibres transparentes, il est possible de réticuler la résine lorsqu'elle est déjà déposée sur le mandrin. Dans ce cas, la polymérisation peut être entièrement réalisée par voie photochimique. Pour les fibres opaques, le système d'irradiation est placé entre la tête de dépose et le mandrin pour irradier les fibres imprégnées sur chacune de leurs faces. La polymérisation de la résine est alors en partie réalisée par voie photochimique. C'est le développement de ce type d'enroulement filamentaire associé à un système d'irradiation LED qui est envisagé dans le cadre de cette thèse.

Une autre méthode de fabrication de photocomposites est la pultrusion. Celle-ci consiste à produire en continu des composites sous forme de profilés ou de tubes. Les fibres sont imprégnées dans un bain de résine puis mises en forme grâce à une filière. La photochimie intervient alors pour durcir la résine et figer le composite. L'université de Mondragon est particulièrement active dans ce domaine. Ses chercheurs améliorent notamment cette technologie pour permettre de produire rapidement et à bas coût des pièces pour l'industrie automobile.[75,76]

Enfin, des entreprises proposent leurs services pour fournir les appareillages, les réactifs et le support technique nécessaires à la mise en œuvre de photocomposites. C'est notamment le cas d'Allnex qui propose des résines photopolymérisable avec sa gamme Ebecryl. D'autres entreprises, comme Heraeus avec sa branche Noblelight, proposent des solutions technologiques pour la fabrication de photocomposites en fournissant les systèmes d'irradiation UV.[77] Phoseon est également présente dans ce domaine d'activité, en proposant une large gamme de LED.

Principalement mises en œuvre à l'échelle d'un laboratoire, ces technologies possèdent un fort potentiel pour de futures applications industrielles. Certaines initiatives visent à faciliter ce transfert de technologies. C'est dans cette optique qu'a été créée en 2017 la plateforme EPPC (European Platform of Photo Composite) à Mulhouse. Elle met en avant les différentes techniques de photopolymérisation pour réaliser des matériaux composites.[78] Ainsi, grâce à son savoir-faire en photochimie macromoléculaire, en mécanique et en textile, elle cherche à développer des partenariats de recherche entre le domaine universitaire et industriel. Tous ses développements s'appuient sur des méthodes de fabrication déjà éprouvées par l'industrie, facilitant ainsi le développement de cette technologie à grande échelle.

IV. CONCLUSIONS

La fabrication de matériaux composites performants nécessite de porter une attention toute particulière à l'ensemble des éléments qui les constituent. Le choix méticuleux des renforts d'un composite permet de concurrencer les matériaux conventionnels. De plus, contrairement aux matériaux traditionnels, il est possible de modifier l'arrangement des renforts pour maximiser une propriété spécifique. Ainsi, la fibre de carbone présente une résistance à la traction bien supérieure aux aciers, tout en ayant une densité 4 fois plus faible.[79] C'est ce type de renforts qui a été retenu pour la fabrication de nos pièces composites. Ces matériaux doivent conserver des propriétés mécaniques élevées tout en réduisant la masse des pièces qu'ils remplacent.

Les composites industriels capables de remplir ces deux critères utilise couramment une matrice organique de type polymère thermodurcissable. La nature des monomères et leur mécanisme de polymérisation influencent fortement les propriétés finales du composite. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser des résines époxyde qui ont généralement des propriétés mécaniques élevées. En outre, la réaction de photopolymérisation cationique de ces monomères est très bien documentée dans la littérature, notamment grâce aux travaux de J. Crivello sur les sels de sulfonium et d'iodonium.

L'utilisation de photopolymère comme matrice organique permet de fabriquer des photocomposites. Le développement des nouveaux systèmes d'irradiation LED facilite la mise en œuvre de ces matériaux, entre autres, grâce à leur spectre d'émission centré dans le domaine du visible. Dans le cadre du projet Light Tank, nous avons décidé d'utiliser une LED dont la longueur d'émission est située à 395 nm. Les nouvelles contraintes de fabrication découlant de cette technologie poussent le domaine de la recherche à étudier et développer de nouvelles approches, comme par exemple le procédé de polymérisation dual-cure qui permet d'associer deux mécanismes de réticulation dans un même milieu réactionnel. Certains photocomposites sont déjà utilisés pour des applications commerciales comme les composites dentaires ou les chemises de réhabilitation.

Chapitre II

Polymérisation photo-thermique d'un système époxyde - anhydride

Table des matières

I. INTRODUCTION AUX SYSTÈMES ÉPOXYDE – ANHYDRIDE 63

A) CHIMIE DES ANHYDRIDES 63

B) UTILISATION DES ANHYDRIDES DANS LE CADRE DU PROJET LIGHT TANK 66

II. POLYMÉRISATION THERMIQUE DU SYSTÈME ÉPOXYDE - ANHYDRIDE 68

A) FORMULATION D'UN SYSTÈME ÉPOXYDE – ANHYDRIDE POLYMÉRISABLE PAR VOIE THERMIQUE 68

a) Influence de la nature du catalyseur 68

b) Influence de la nature des monomères 70

c) Influence de la composition du système DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA 71

B) RÉACTIVITÉ THERMIQUE DES COMPLEXES BF_3 – AMINE 75

a) Complexes BF_3 – Amine commerciaux 75

b) Complexe BF_3 - Amine : amorceur d'un système époxyde - anhydride 79

III. RÉACTION DE PHOTOPOLYMÉRISATION D'UN SYSTÈME ÉPOXYDE - ANHYDRIDE 81

A) CARACTÉRISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES RÉACTIFS 81

a) Contrôle des bandes d'absorptions infrarouges 82

b) Amorceurs photochimiques d'un système époxyde - anhydride 85

c) Réactivité photo-thermique des complexes BF_3 – Amine 89

B) PHOTOPOLYMÉRISATION DU SYSTÈME DE RÉFÉRENCE DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA 93

a) Photopolymérisation d'un système époxyde - anhydride sous lampe Hg-Xe 93

b) Photopolymérisation d'un système époxyde - anhydride sous LED 395nm 94

IV. RÉACTION DE POLYMÉRISATION PHOTO-THERMIQUE DU SYSTÈME ÉPOXYDE - ANHYDRIDE POUR LA MISE EN ŒUVRE DE COMPOSITES 99

A) RÉACTION DE POLYMÉRISATION PHOTO-THERMIQUE DE LA FORMULATION DE RÉFÉRENCE 99

a) Évolutions visuelles du polymère 100

b) Évolution du taux de conversion des fonctions réactives par ATR-FTIR 100

c) Évolution de la transition vitreuse du polymère 103

B) RÉACTION DE POLYMÉRISATION PHOTO-THERMIQUE DE LA MATRICE D'UN COMPOSITE 105

a) Protocole de fabrication des plaques composites 105

b) Caractérisation des plaques composites 106

C) INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE MISES EN ŒUVRE SUR LES PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES 109

a) Taux de renforts 111

b) Taux de conversion surfaciques des fonctions anhydride (ATR-FTIR) 111

c) Propriétés thermomécaniques 112

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 119

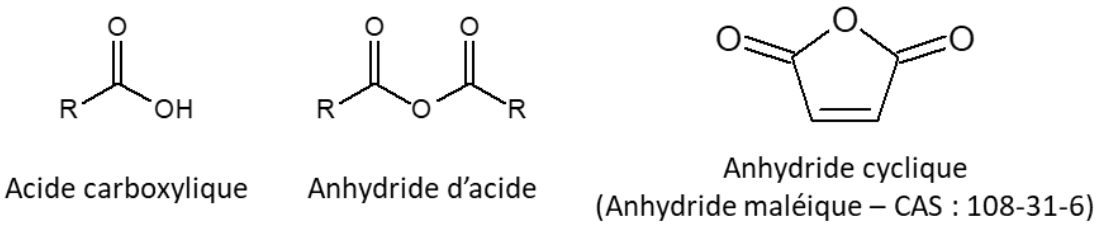
Parmi les durcisseurs commerciaux, les anhydrides sont le deuxième type de réactif les plus exploités après les amines. L'association des fonctions réactives époxydes et anhydrides permet de créer, via une réaction de polymérisation peu exothermique, un polymère dont les propriétés diélectriques sont très bonnes. En outre, les durcisseurs à base d'anhydrides sont généralement moins chers que ceux formulés avec des amines. Ils sont particulièrement utilisés dans la fabrication de gaines de câbles électriques isolantes ainsi que pour la création de pièces par enroulement filamentaire.[80] Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressé à l'utilisation d'anhydride comme durcisseur de résine époxyde.

Dans la première partie, nous reviendrons en détails sur la chimie des anhydrides, leur réactivité vis-à-vis des époxydes et leur utilisation dans le cadre du projet Light Tank. Dans une seconde partie, nous étudierons la réaction de polymérisation thermique d'un système époxyde - anhydride. Nous nous attarderons notamment sur l'utilisation de complexe BF_3 - amine comme catalyseur de la réaction de polymérisation thermique. Dans une troisième partie, nous verrons qu'il est possible de photopolymériser une formulation époxyde - anhydride sous lumière visible en utilisant un système photocatalytique combinant un sel d'onium et un photosensibilisateur. Enfin, dans une quatrième et dernière partie, nous associerons les réactions de photopolymérisation et de polymérisation thermique du système époxyde - anhydride pour fabriquer et caractériser des composites renforcés par des tissus de fibres de carbone.

I. INTRODUCTION AUX SYSTÈMES ÉPOXYDE – ANHYDRIDE

A) Chimie des anhydrides

Un anhydride d'acide est un composé organique qui résulte de la déshydratation (perte d'une molécule d'H_2O) d'un acide organique ou inorganique. Dans le cas des acides organiques, sa réactivité est analogue à celle de l'acide carboxylique correspondant.[81] Ces types de molécules sont présentés sur la Figure 23.



Acide carboxylique Anhydride d'acide Anhydride cyclique
(Anhydride maléique – CAS : 108-31-6)

Figure 23 Formule d'un acide carboxylique et de son anhydride.
Exemple d'un anhydride cyclique : anhydride maléique

Lorsque ce type de produit est utilisé comme durcisseur, la fonction chimique anhydride subit une rupture de liaison pour réagir avec les fonctions époxydes de la résine. La plupart des

anhydrides commerciaux sont cycliques. Cette configuration induit une tension de cycle sur la fonction anhydride, facilitant ainsi son ouverture. De ce fait, plus un anhydride est contraint, plus sa réactivité est élevée. Les propriétés finales du polymère diffèrent grandement selon la structure de l'anhydride employé.[82] La polymérisation époxyde – anhydride entraine la formation d'un réseau tridimensionnel hétérogène composé de deux types de liaisons chimique entre les monomères.[83] L'homopolymérisation des fonctions époxydes conduit à la formation de liaisons éthers ; la réaction entre les fonctions époxydes et anhydrides conduit à la formation de liaisons esters. Ces deux réactions concomitantes sont présentées sur la Figure 24.

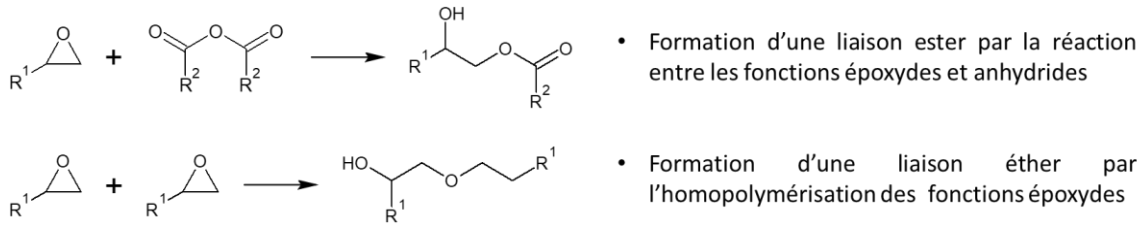
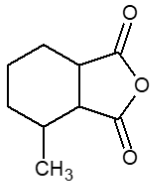


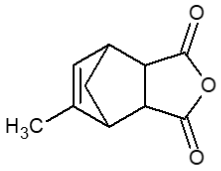
Figure 24 Fonctions esters et éthers créées par la polymérisation d'une formulation époxyde - anhydride

La polymérisation à température ambiante d'une résine époxyde avec un anhydride est spontanée mais extrêmement lente.[84] Cette réaction possède la particularité de pouvoir être accélérée par un catalyseur basique ou acide. Le rapport des liaisons éther / ester du réseau polymère est alors directement lié au système catalytique de la réaction.[85–87] La formation des liaisons ester est favorisée par une catalyse basique avec un rapport molaire époxyde / anhydride de 100 pour 85.[87] A l'inverse, une catalyse par voie acide favorise la création de liaisons éther avec un rapport molaire époxyde / anhydride de 100 pour 55 [85]. La nature du réseau polymère est donc fortement dépendante du type de catalyseur utilisé.

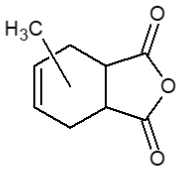
Une fonction époxyde peut réagir deux fois avec une fonction anhydride. Un mélange stœchiométrique comporte donc une molécule d'anhydride pour chaque fonction époxyde. Dans le cas d'une résine époxyde difonctionnelle, il y aura deux fois plus de molécules d'anhydrides que de monomères époxydes. Parmi les anhydrides cycliques, les plus récurrents sont le MHHPA (Méthyl héxahydrophtalic anhydride), le MNA (Méthyl nadic anhydride)[82] et le MTHPA (Anhydride méthyltétrahydrophtalique)[88]. Leurs formules chimiques sont présentées sur la Figure 25.



Méthyl héxahydrophtalic anhydride
MHHPA (CAS : 19438-60-9)



Méthyl nadic anhydride
MNA (CAS : 25134-21-8)



Anhydride méthyltétrahydrophtalique
MTHPA (CAS : 11070-44-3)

Figure 25 Formules chimiques du MHHPA, MNA et MTHPA

La catalyse basique est la plus employée dans l'industrie et sa réticulation suit un mécanisme de polymérisation par étapes. Les bases utilisées pour accélérer cette réaction sont généralement peu nucléophiles pour ne pas favoriser l'homopolymérisation de la résine. Les molécules de la famille des amines tertiaires ou des imidazoles[82,86] sont habituellement privilégiées. La réaction de polymérisation se déroule selon un mécanisme par étapes décrit sur la Figure 26.

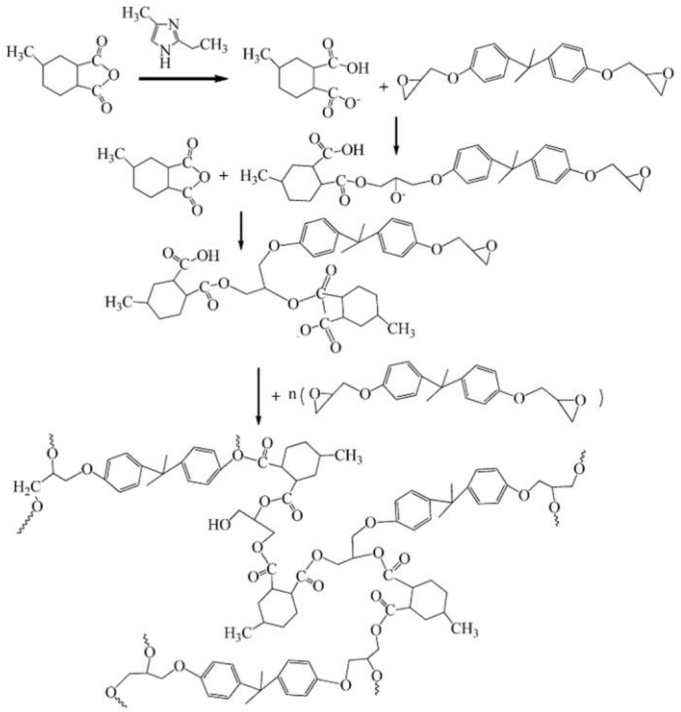


Figure 26 Mécanisme de la réaction de polymérisation par étape de monomères époxydes et anhydrides. La réaction est catalysée par une imidazole (voie basique) [89]

À l'inverse, la catalyse acide est peu documentée et son mécanisme de polymérisation n'est actuellement pas connu. Malgré ce manque d'information, il a été démontré que les acides

de Lewis catalysent la réaction de polymérisation époxyde – anhydride. La réactivité des complexes métalliques[90] ou des complexes boriques[85,91,92] a particulièrement été investiguée. Un des complexes de bore le plus étudié est le trifluorure de bore monoéthylamine (BF_3MEA).

B) Utilisation des anhydrides dans le cadre du projet Light Tank

Dans le cadre du projet industriel Light Tank, nous avons souhaité développer un système dual-cure photo-thermique utilisable avec un procédé d'enroulement filamentaire. Cette technologie se base sur l'utilisation d'une résine pré-polymérisable par voie photochimique puis post-polymérisable par voie thermique. L'étape de photopolymérisation doit augmenter le pouvoir collant de la résine pour assurer une adhérence entre les différentes couches enroulées. La polymérisation thermique doit terminer la réticulation du composite pour lui faire atteindre des propriétés thermomécaniques correspondantes au cahier des charges. Ce type de réaction de polymérisation en deux étapes peut être schématisé comme sur la Figure 27.

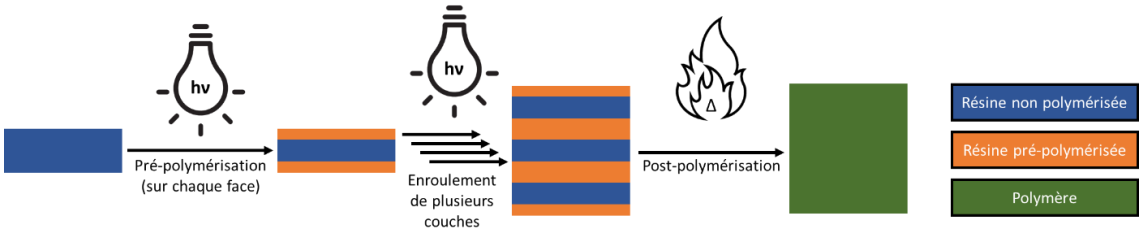


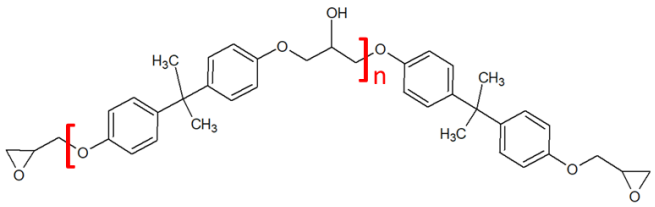
Figure 27 Schéma du déroulement de la polymérisation en deux étapes d'un composite fabriqué par enroulement filamentaire

Nous avons commencé cette étude avec une formulation époxyde – anhydride. Ce choix s'est porté sur cette chimie pour plusieurs raisons. Premièrement, les anhydrides sont des durcisseurs très répandus et disponibles commercialement en grandes quantités. Les revendeurs proposent une vaste gamme de réactifs : Aradur 917 (Huntsman), EPIKURE Curing Agent 05455(Hexion), … Deuxièmement, les anhydrides sont déjà largement employés pour réaliser des composites par enroulement filamentaire.[93,94] Ce retour d'expérience conséquent nous sera utile pour optimiser notre formulation. Troisièmement, comme décrit dans le chapitre bibliographique, la photopolymérisation à grande échelle des époxydes nécessite l'utilisation de photoamorceurs cationiques. Ceux-ci sont inhibés par la présence d'un réactif basique dans la formulation (voir Annexe 1). De ce fait, il nous est impossible d'utiliser une amine comme durcisseur. A l'inverse, la catalyse par voie acide ne bloque pas la photopolymérisation cationique. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la suite de ce chapitre.

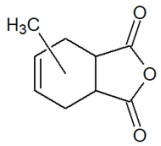
Cette dernière raison explique pourquoi nous n'avons pas, dans un premier temps, souhaité travailler avec un système époxyde – amine. Nous avons décidé de travailler exclusivement avec des époxydes et des anhydrides liquides afin de faciliter la formulation et

d'utilisation de la résine. Par ailleurs, ceux-ci doivent être disponibles commercialement auprès de revendeurs capables de les fournir en grande quantité.

Nous avons donc commencé notre étude avec une résine époxyde de type diglycidyléther de bisphénol A de chez Sigma-Aldrich (DGEBA-SA) et un durcisseur de type anhydride méthyltétrahydrophtalique vendu par TCI (MTHPA). Ceux-ci sont analogues à la DER 332 de Dow Chemical et à l'Aradur 917 de Huntsman. Leurs structures chimiques sont présentées sur la Figure 28. D'autres résines et d'autres anhydrides seront également étudiés dans ce chapitre.



Diglycidyléther de bisphénol A
DGEBA-SA (CAS : 1675-54-3)



Anhydride méthyltétrahydrophtalique
MTHPA (CAS : 11070-44-3)

Figure 28 Structures chimiques de la résine époxyde DGEBA-SA et de l'anhydride MTHPA

Les résines de la famille des DGEBA, en fonction du fournisseur, présentent des concentrations massiques en fonctions époxydes variables. Ces dernières sont décrites sous le terme anglais EEW (Epoxy Equivalent Weight : poids équivalent en époxyde) qui renvoie à la masse de résine contenant un équivalent / une mole de fonctions époxyde. Cette concentration s'exprime en g/eq. Pour notre résine, elle a été mesurée par dosage chimique (ASTM D 1652) et est de 173,3 g/eq soit une masse molaire moyenne de 346,6 g/mol. La DGEBA pure ayant un EEW de 170 g/eq, la résine que nous utilisons est donc presque pure.

La première étape consiste à formuler et optimiser un mélange époxyde – anhydride polymérisable par voie thermique. Par la suite, nous nous intéresserons à la réactivité photochimique de ce système. Enfin, nous étudierons la combinaison d'une pré-polymérisation photochimique puis d'une post-polymérisation thermique pour mettre en œuvre des matériaux composites. L'étape de pré-polymérisation photochimique doit réticuler une fraction des monomères de la formulation. La réaction ne doit toutefois pas être totale afin de pouvoir terminer la réticulation de la résine avec l'étape de post-polymérisation thermique.

II. POLYMÉRISATION THERMIQUE DU SYSTÈME ÉPOXYDE - ANHYDRIDE

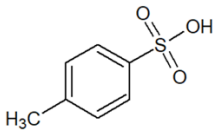
Nous avons dans un premier temps étudié la polymérisation d'un système époxyde - anhydride par voie thermique. Nous nous sommes focalisés sur l'utilisation d'un catalyseur acide pour ne pas inhiber les réactions de photopolymérisation cationique. L'inhibition de photopolymérisation par un catalyseur basique est présentée dans l'Annexe 1**.** D'après la littérature, la catalyse acide de la polymérisation est optimale avec un rapport molaire entre époxyde et anhydride de 100 pour 55.[85] Nous nous baserons sur ce rapport molaire pour débuter notre étude. La résine comporte deux fonctions époxydes et le durcisseur une seule fonction anhydride. La masse molaire de la DGEBA-SA (346,6 g/mol) représente environ deux fois la masse molaire du MTHPA (166 g/mol). Ainsi, dans 100 g de DGEBA-SA nous retrouvons deux fois plus de fonctions époxydes que de fonctions anhydrides dans 50 g de MTHPA. Sachant qu'une fonction anhydride réagit au maximum avec une fonction époxyde, le rapport molaire optimal 100 - 55 correspond, dans le cas du système DGEBA-SA - MTHPA, à un rapport massique de 100 - 50.

Dans un premier temps, nous déterminerons une formulation époxyde - anhydride de référence. Elle doit obtenir le meilleur compromis entre la température d'amorçage, la Tg du polymère et sa facilité d'utilisation dans un procédé d'enroulement filamentaire. Dans un second temps, la catalyse de cette formulation sera optimisée pour l'adapter au mieux au cahier des charges du projet Light Tank. L'évolution du taux de conversion des monomères ne sera pas suivie dans cette partie du chapitre.

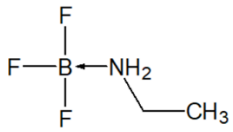
A) Formulation d'un système époxyde – anhydride polymérisable par voie thermique

a) Influence de la nature du catalyseur

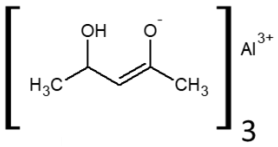
Nous avons décidé d'étudier l'impact de la structure du catalyseur sur la polymérisation de notre système. De ce fait, nous avons sélectionné des acides de différentes natures : organique (Acide paratoluènesulfonique : APTS), complexe de bore (BF_3MEA) et des complexes métalliques (Fer (III) acétylacétonate et Aluminium (III) acétylacétonate). Leurs structures chimiques sont présentées sur la Figure 29.



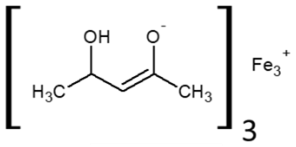
Acide paratoluènesulfonique
APTS (CAS : 104-15-4)



Complexe de trifluorure de bore monoéthylamine
BF_3MEA (CAS : 75-23-0)



Aluminium (III) acétylacétonate
$Al(acac)_3$ (CAS :13963-57-0)



Fer (III) acétylacétonate
$Fe(acac)_3$ (CAS :14024-18-1)

Figure 29 Structures chimiques des amorceurs thermiques acides

La réaction a été suivie par DSC en mesurant son enthalpie de polymérisation ainsi que la Tg du polymère lors d'un deuxième balayage calorimétrique. De plus, nous les avons comparées à celles de la formulation non catalysée qui fait office de référence. Ces études sont réalisées par DSC et les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 Étude par DSC de la réaction de polymérisation thermique d'un système DGEBA-SA – MTHPA en présence de différents catalyseurs acides
Formulations : DGEBA-SA - MTHPA - Catalyseur thermique (100 - 50 - 2) parts massiques
Deux rampes d'analyses : - 80°C → 250°C ; 10°C/min
T_{max} exotherme et enthalpie de polymérisation mesurées durant la première rampe d'analyse. La Tg est mesurée durant la deuxième rampe de d'analyse - Méthode de mesure de la Tg : Midpoint

Formulation	T_{max} exotherme de polymérisation (°C)	Enthalpie de polymérisation (J/g)	Tg (°C)
DGEBA-SA	/	/	-19
MTHPA	/	/	-57
DGEBA-SA – MTHPA	/	/	-29
DGEBA-SA – MTHPA – APTS	/	/	-26
DGEBA-SA – MTHPA – BF_3MEA	120	337	103
DGEBA-SA – MTHPA – $Fe(acac)_3$	198	198	95
DGEBA-SA – MTHPA – $Al(acac)_3$	146	3	84

Étudiés indépendamment, la DGEBA-SA et le MTHPA restent stables durant toute l'analyse. De plus, l'absence d'enthalpie de polymérisation pour le système DGEBA-SA - MTPHA non catalysé indique que cette formulation ne polymérise pas par voie thermique, même avec lorsque l'échantillon est porté à 250°C. Enfin, un acide de Brönsted (APTS) ne catalyse pas non plus la réaction de polymérisation et la Tg obtenue est identique à celle de l'échantillon non catalysé.

À l'inverse, les acides de Lewis (BF_3MEA, $Fe(acac)_3$ et $Al(acac)_3$) sont capables de catalyser la polymérisation. BF_3MEA est le catalyseur qui permet d'atteindre la Tg la plus élevée, tout en ayant la plus faible température d'exotherme de polymérisation. Les complexes métalliques réagissent à des températures très élevées ($T > 145°C$), incompatibles avec le procédé

d'enroulement filamentaire. Pour la suite de l'étude, nous avons conservé BF_3MEA comme catalyseur acide de référence.

b) Influence de la nature des monomères

La nature des monomères est un paramètre qui influence fortement la structure d'un polymère et donc ses propriétés physico-chimiques. La tension de cycle de l'anhydride impacte directement sa réactivité et donc sa façon de s'insérer dans le réseau. Dans cette partie, différentes résines et durcisseurs anhydrides liquides sont étudiés. Les anhydrides étudiés présentent des structures (voir Figure 25) et des masses molaires proches du MTHPA (166 g/mol), à savoir : 178 g/mol pour le MNA et 168 g/mol pour le MHHPA. Deux résines époxydes ont été étudiées : la DER 331 et l'Araldite 1564. Pour la première, il s'agit d'une DGEBA dont le EEW moyen est de 189 g/eq. L'Araldite 1564 est, quant à elle, une formulation mélangeant de la DGEBA avec un diluant réactif : le 1,4-Butanediol diglycidyl éther (BDE) dans des proportions massiques de 80 - 20. Cette résine est bien plus fluide que les deux autres et présente un EEW très proche de celui de la DGEBA-SA : 170 g/eq. Ces résines et ces durcisseurs peuvent donc être utilisés dans les même proportions massiques que la DGEBA-SA et le MTHPA.

Les mesures sont effectuées en conservant le protocole d'analyse DSC de la partie précédente. La polymérisation est catalysée par du BF_3MEA. Les proportions massiques des formulations sont les suivantes : époxyde – anhydride – BF_3MEA $(100 – 50 – 2)_{\text{parts massiques.}}$ Les résultats des analyses DSC sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 Influence de la nature des monomères du système époxyde – anhydride sur les propriétés thermiques
DSC : - 80°C → 250°C ; 10°C/min - Méthode de détermination de la Tg : midpoint
Méthode de mesure de la Tg : Midpoint

Époxyde	Anhydride	T_{max} exotherme de polymérisation (°C)		Enthalpie de polymérisation (J/g)		Tg (°C)
DGEBA-SA	MTHPA	120	229	337	25	103
DER 331	MTHPA	130	231	309	11	93
Araldite 1564	MTHPA	124	227	332	18	71
DGEBA-SA	MNA	120	241	308	/	103
DGEBA-SA	MHHPA	115	324	220	28	84

Pour les résines époxydes, la Tg la plus élevée est obtenue avec la formulation comportant de la DGEBA-SA avec une valeur de 103°C. La DER 331 et l'Araldite 1564 entrainent une diminution de la Tg de respectivement 10 % et 31 % par rapport à la DGEBA-SA. Ce comportement peut être attribué à la différence de formulation des résines par rapport à la DGEBA-SA : présence de diluant réactif dans l'Araldite 1564 ; EEW plus élevé pour la DER 331. De plus, ces dernières augmentent la température maximale de l'exotherme de polymérisation, ce qui n'est pas souhaitable dans notre cas. La DGEBA-SA est donc la résine la plus intéressante pour notre étude.

Concernant les durcisseurs, l'anhydride ne comportant pas d'insaturation (MHHPA) donne la Tg la plus faible. Ce comportement peut être imputé à sa plus faible tension de cycle par rapport aux autres anhydrides (MTHPA et MNA). La formulation comportant du MNA présente une Tg similaire à celle obtenue par MTHPA. Cependant, son exotherme de polymérisation est décalé vers des température plus élevées que celles mesurées pour le MTHPA. Cet écart peut être attribué à la différence de structure entre les deux anhydrides. Comme dans le cas de la DER 331, un exotherme décalé vers des hautes températures n'est pas recherché dans notre cahier des charges. Le MTHPA est donc l'anhydride le plus intéressant pour notre étude.

La formulation DGEBA-SA – MTHPA présente les caractéristiques les plus adaptées à notre étude. Elle est donc choisie comme référence pour la suite de l'étude.

c) Influence de la composition du système DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA

○ *Rapport massique DGEBA-SA - MTHPA*

Les expériences précédentes ont été conduites avec une formulation DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA constituée de 100 parts massiques de DGEBA-SA, 50 parts massiques de MTHPA et 2 parts massiques de BF_3MEA. D'après la littérature, le rapport molaire 100 - 55 est optimal pour la polymérisation époxyde - anhydride avec un acide de Lewis[85]. Dans notre cas, ce rapport molaire correspond à un rapport massique DGEBA-SA - MTHPA de 100 - 50. L'influence de ce paramètre a été étudiée en faisant varier le taux d'anhydride dans les échantillons. L'évolution de la Tg en fonction de la proportion de MTHPA est présentée sur la Figure 30.

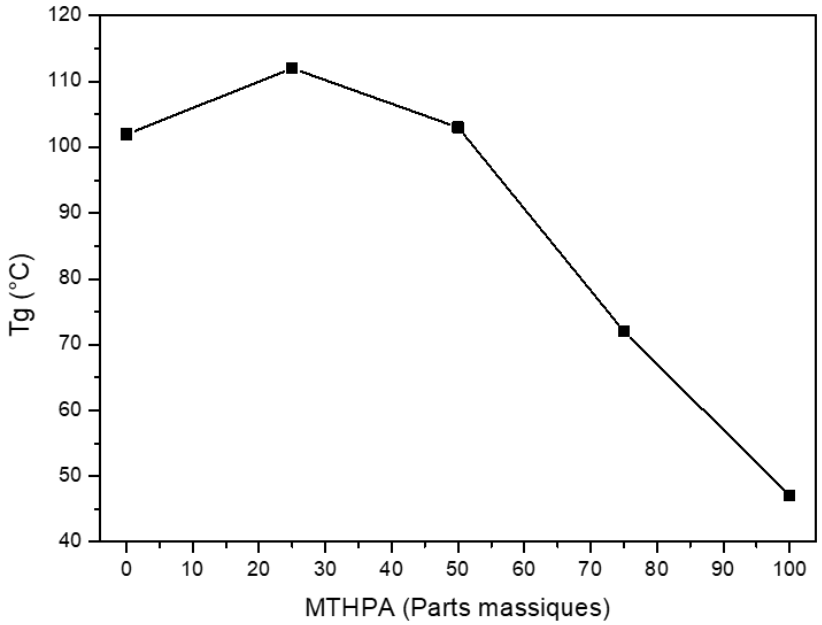


Figure 30 Évolution de la Tg d'une formulation DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA en fonction de la part massique de MTHPA
Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA (100 - XX - 2) parts massiques
Protocole DSC : - 80°C → 250°C (x2) ; 10°C/min - 1er Cycle : mesure exotherme - 2ème cycle : mesure Tg
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 3.

Tableau 3 Évolution de la Tg d'une formulation DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA en fonction de la part massique de MTHPA
Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA (100 - XX - 2) parts massiques
Protocole DSC : - 80°C → 250°C (x2) ; 10°C/min - 1er Cycle : mesure exotherme - 2ème cycle : mesure Tg
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

Formulation : DGEBA-SA – MTPHA – BF_3MEA (100 – XX – 2)$_{parts\ massiques}$			
Proportion de MTHPA (Parts massiques)	Température $_{max}$ exotherme (°C)	Enthalpie de polymérisation (J/g)	Tg (°C)
0	155	248	102
25	115	388	112
50	120	333	103
75	117	288	72
100	119	249	47

Sans anhydride, la Tg du polymère est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec 50 parts massique de MTHPA, cependant la température maximale de l'exotherme augmente fortement. En ajoutant de l'anhydride jusqu'à 50 parts massiques dans la formulation, la température maximale de l'exotherme chute de 30°C, tout en conservant une Tg supérieure à 100°C. Au-delà de 50 parts massiques, l'enthalpie de polymérisation diminue, de même que la Tg du polymère. Ce comportement peut signifier que les anhydrides ajoutés dans le milieu ne réagissent pas et plastifient le polymère.

Les propriétés thermiques de la catalyse acide sont les plus intéressantes entre 0 et 50 parts massiques de MTHPA. La Tg la plus élevée est mesurée pour l'échantillon comportant 25 parts massiques. Cependant, du fait de la forte proportion de DGEBA-SA dans le mélange, la formulation est particulièrement visqueuse. À l'inverse, la formulation à 50 parts massiques est plus fluide. Elle est donc mieux adaptée à un procédé d'enroulement filamentaire. Elle présente cependant une Tg inférieure de 10°C par rapport à la formulation à 25 parts massiques. Cette valeur de Tg reste acceptable pour notre cahier des charges. L'évolution de la Tg d'une formulation DGEBA-SA - MTHPA - BF3MEA (100 - XX - 2) $_{parts\ massiques}$ est représentée sur la Figure 31.

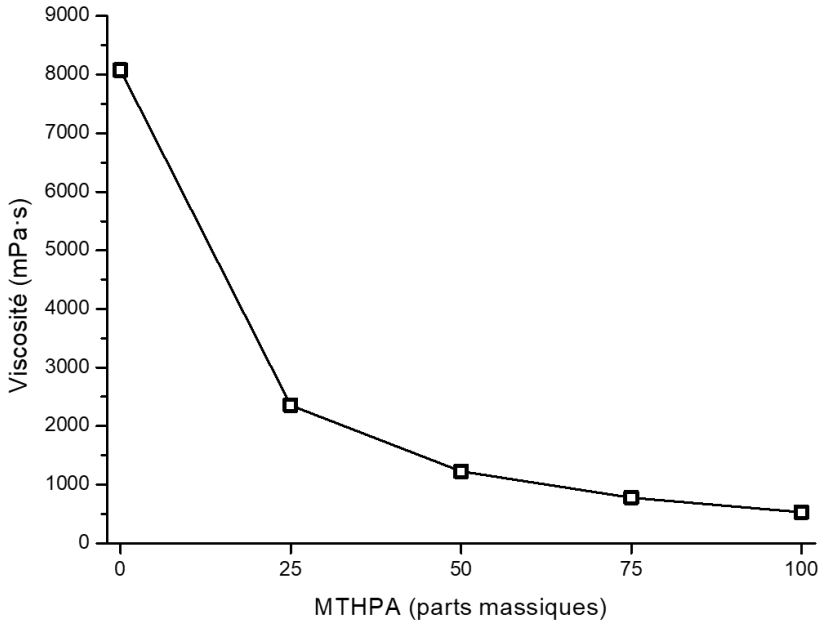


Figure 31 Évolution de la viscosité d'une formulation DGEBA-SA - MTHPA - BF3MEA (100 - XX - 2) $_{parts\ massiques}$ en fonction de la quantité de la proportion de MTHPA
Mesures effectuées sur un rhéomètre MCR302 de la marque Anton Paar.

Un compromis entre Tg élevée et viscosité faible apparaît donc souhaitable. Pour cette raison, nous avons choisi de poursuivre les travaux avec la formulation DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA (100 - 50 - 2) $_{parts\ massiques}$ comme référence.

- *Rapport massique monomères / catalyseur*

L'effet de la concentration du BF_3MEA sur les propriétés thermiques d'une formulation DGEBA-SA - MTHPA (100 - 50) $_{parts\ massiques}$ a également été étudié. Pour ce faire, nous avons fait varier la part massique de BF_3MEA dans la formulation, en effectuant à chaque fois des analyses par DSC.

L'évolution de la Tg en fonction de la proportion de BF_3MEA est présentée sur la Figure 32.

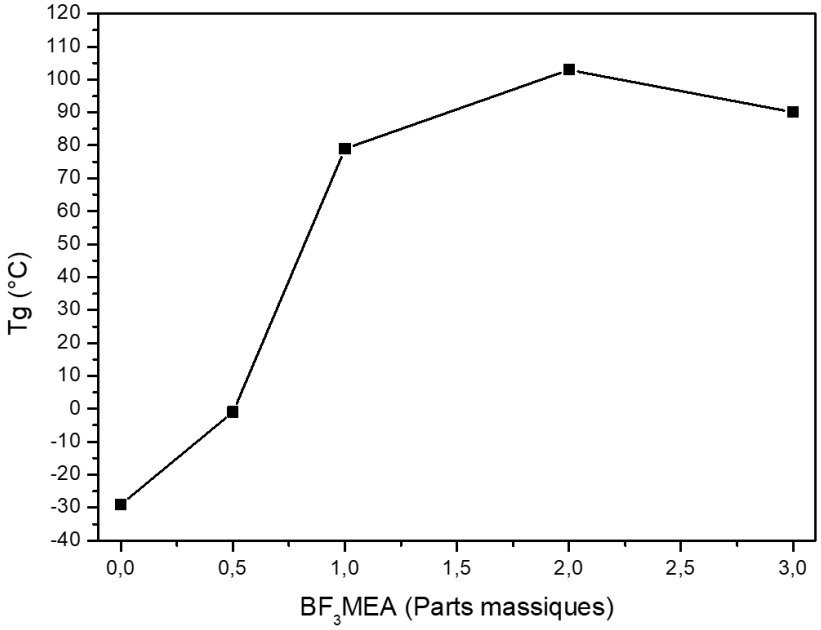


Figure 32 Évolution de la Tg d'une formulation DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA en fonction de la part massique de BF_3MEA
Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA (100 - 50 - X) parts massiques
Protocole DSC : - 80°C → 250°C (x2) ; 10°C/min - 1er Cycle : mesure exotherme - 2ème cycle : mesure Tg
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 4.

Tableau 4 Évolution de la Tg d'une formulation DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA en fonction de la part massique de BF_3MEA
Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA (100 - 50 - X) parts massiques
Protocole DSC : - 80°C → 250°C (x2) ; 10°C/min - 1er Cycle : mesure exotherme - 2ème cycle : mesure Tg
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

Formulation : DGEBA-SA – MTPHA – BF_3MEA (100 – 50 – X) parts massiques			
Proportion de BF_3MEA (Parts massiques)	Température max exotherme (°C)	Enthalpie de polymérisation (J/g)	Tg (°C)
0	/	/	-29
0,5	122	110	-1
1	122	241	79
2	120	333	103
3	114	324	90

Cette étude a permis de mettre en évidence que la Tg finale du matériau est fortement dépendante de la concentration en BF_3MEA. Entre 0 et 1 part massique, la transition vitreuse et l'enthalpie de polymérisation augmentent proportionnellement à la concentration en amorceur thermique. Par la suite, la Tg et l'enthalpie de polymérisation atteignent un palier au-delà de 2 parts massiques de BF_3MEA. Expérimentalement, il nous a été difficile de dissoudre correctement l'amorceur thermique avec des concentrations supérieures à 2 parts massiques, ce qui peut expliquer ce phénomène. La formulation à 2 parts massiques présente donc des propriétés optimales entre Tg élevée et dissolution facile du catalyseur.

La formulation DGEBA-SA – MTHPA – BF_3MEA (100 – 50 – 2) présente donc les propriétés les plus proches de nos attentes. Néanmoins, avec une température maximale de l'exotherme de polymérisation à 120°C, le système est à la limite du cahier des charges. C'est le catalyseur thermique, BF_3MEA, qui définit la température de polymérisation du système. Nous avons donc par la suite souhaité optimiser la polymérisation de notre formulation en étudiant d'autres catalyseurs de la même famille que BF_3MEA : les complexes BF_3 – Amine.

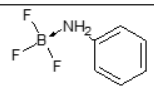
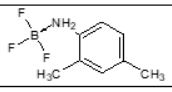
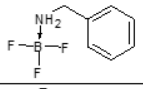
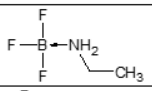
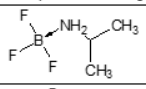
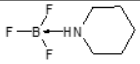
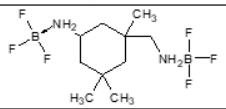
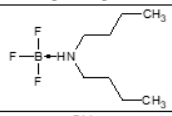
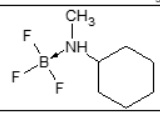
B) Réactivité thermique des complexes BF_3 – Amine

a) Complexes BF_3 – Amine commerciaux

Le complexe BF_3MEA correspond, sur de nombreux points, aux attentes d'un amorceur thermique pour une formulation DGEBA-SA - MTHPA. Néanmoins, la température maximale de son exotherme de polymérisation à 120°C est à la limite de notre cahier des charges. Dans un complexe BF_3 – amine, la nature de l'amine influence fortement la réactivité du complexe pour polymériser une résine époxyde[91,92]. La température d'amorçage de polymérisation varie significativement d'une amine à une autre avec une gamme de réactivité s'étalant de 55°C à 243°C avec une résine de type DGEBA[92]. Dans ce cas, la modification de la température d'amorçage de la polymérisation influence peu la Tg finale du matériau qui se situe entre 100°C et 122°C pour de la résine type DGEBA[91]. Il est donc intéressant d'étudier différentes amines afin d'adapter la réactivité du complexe à notre système DGEBA-SA - MTHPA.

Nous avons donc commandé une série de complexes BF_3 – Amine commerciaux auprès de l'entreprise Laborchemie Apolda GmbH. Leurs produits sont présentés dans le Tableau 5. Les propriétés présentées dans ce tableau sont extraites des données du fournisseur.

Tableau 5 Propriétés physico-chimiques et structures chimiques des complexes BF_3 - Amine de l'entreprise Laborchemie Apolda GmbH (données du fournisseur)

Complexe BF_3 - Amine	Référence	CAS	Temps de durcissement	Structure
BF_3 - Aniline (Solubilisé dans du PEG 400)	BF_3ANI	660-53-7	1,63 min (90°C)	
BF_3 - 2,4-Diméthylaniline (Solubilisé dans du butanédiol)	BF_3DMA	28879-19-8	1,30 min (140°C)	
BF_3 - Benzylamine	BF_3BZA	696-99-1	4,75 min (140°C)	
BF_3 - Monoéthylamine	BF_3MEA	75-23-0	3,32 min (160°C)	
BF_3 - Isopropylamine	BF_3IPA	3776-04-3	5,02 min (160°C)	
BF_3 - Pipéridine	BF_3PPD	592-39-2	5,87 min (160°C)	
BF_3 - Isophoronediamine (Solubilisé dans du méthanol)	BF_3IPD	87788-32-7	6,40 min (160°C)	
BF_3 - Dibutylamine (Solubilisé dans du PEG 400)	BF_3DBA	676-10-8	7,33 min (160°C)	
BF_3 - N-méthylcyclohexylamine	BF_3NMCA	658-19-5	40,17 min (180°C)	

La société propose une gamme de 9 complexes BF_3 – amine pour polymériser thermiquement des résines époxydes. Ils sont classés par ordre croissant de température de gélification. Cette caractéristique est liée à la structure de l'amine. D'autres détails importants sont également mentionnés : la solubilité des complexes dans la résine, le temps de gel, les structures chimiques, … Bien que très complète, cette description n'indique pas avec quelle résine ces résultats ont été obtenus.

Dans le but de caractériser ces amorceurs thermiques avec la résine DGEBA-SA, une série d'analyses par DSC est menée. Nous avons comparé la réactivité de chaque amorceur pour catalyser la polymérisation de notre résine. Nous fixons une quantité molaire d'amorceur identique pour chaque échantillon. Pour 2,94 mmol de DGEBA-SA (soit 1 g de résine), la quantité de complexe dans chaque échantillon est de 0,18 mmol (exemple : 0,02 g de BF_3MEA). Nous mesurons la Tg finale du polymère (Midpoint), la température de début d'exotherme de polymérisation, la température au maximum de l'exotherme de polymérisation, la température de fin d'exotherme et l'enthalpie de polymérisation. Ces résultats sont détaillés dans le Tableau 6.

Tableau 6 Réactivité thermique de la DGEBA-SA avec différents complexes BF_3 - Amine comme catalyseur (DSC)
Formulation : DGEBA-SA - complexe BF_3 - Amine (2,94 - 0,18) mmol
Protocole DSC : - 80°C → 250°C (x2) ; 10°C/min - 1er Cycle : mesure exotherme - 2ème cycle : mesure Tg
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

Référence	Tg (°C)	T début exotherme (°C)	T max exotherme (°C)	T fin exotherme (°C)	Enthalpie de polymérisation (J/g)
BF_3PPD	16	138	166	184	132
BF_3DBA	26	147	181	208	150
BF_3IPD	30	144	177	204	222
BF_3NMCA	35	145	175	198	115
BF_3MEA	79	130	163	197	239
BF_3BZA	90	126	148	178	309
BF_3ANI	132	64	89	130	456
BF_3DMA	146	97	128	165	486
BF_3IPA	155	146	172	> 250	355

Le Tableau 6 permet de classer les amorceurs thermiques en deux catégories :

La première comprend les complexes permettant d'amener la Tg du polymère à des valeurs inférieures à 35°C : BF_3PPD, BF_3DBA, BF_3IPD et BF_3NMCA. Les exothermes de polymérisation induits par la présence de ces complexes s'étalent jusqu'à des températures très élevées (Température de fin d'exotherme > 180°C) et leur enthalpie de polymérisation est faible (ΔH < 230 J/g). Ces amorceurs ne permettent pas d'atteindre les propriétés thermiques convenables pour le cahier des charges, notamment à cause de leur trop faible Tg. Les thermogrammes obtenus avec les sels BF_3DBA et BF_3IPD sont présentés sur la Figure 33.

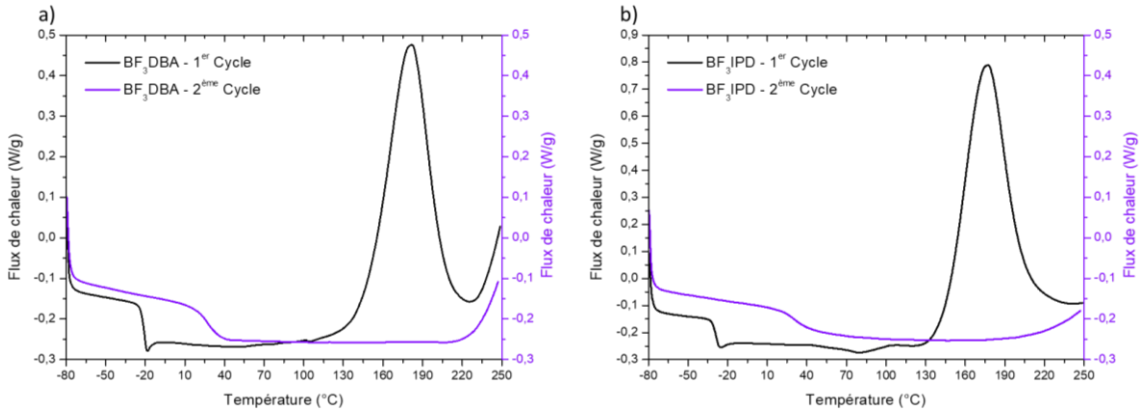


Figure 33 a) Thermogramme obtenu avec le sel BF_3DBA
b) Thermogramme obtenu avec le sel BF_3IPD
Formulation : DGEBA-SA - complexe BF_3 - Amine (2,94 - 0,18) mmol
Protocole DSC : - 80°C → 250°C (x2) ; 10°C/min - 1er Cycle : mesure exotherme - 2ème cycle : mesure Tg
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

La deuxième catégorie comprend les complexes permettant d'atteindre une Tg finale supérieure à 75°C : BF_3MEA, BF_3BZA, BF_3ANI, BF_3DMA et BF_3IPA. Les exothermes de polymérisation des formulations contenant ces complexes sont bien moins étendus que ceux de la première catégorie (Température de fin d'exotherme < 180°C, BF_3IPA et BF_3MEA faisant exceptions) et ont une enthalpie de polymérisation bien plus importante (ΔH > 300 J/g, BF_3MEA faisant exception). BF_3IPA est néanmoins un cas à part car, contrairement aux autres complexes de cette catégorie,

son exotherme de polymérisation s'étale au-delà de 250°C. Les thermogrammes obtenus avec les sels BF_3ANI et BF_3MEA sont présentés sur la Figure 34.

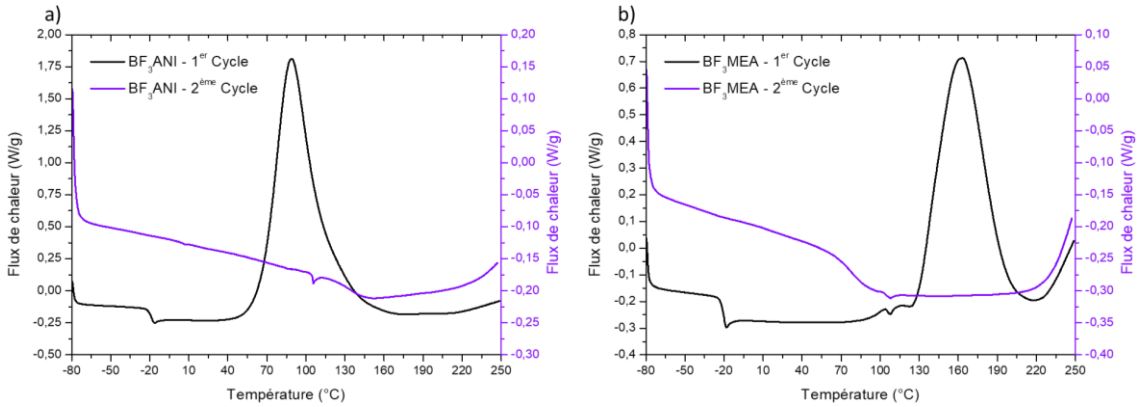


Figure 34 a) Thermogramme obtenu avec le sel BF_3ANI
b) Thermogramme obtenu avec le sel BF_3MEA
Formulation : DGEBA-SA - complexe BF_3 - Amine (2,94 - 0,18) mmol
Protocole DSC : - 80°C → 250°C (x2) ; 10°C/min - 1er Cycle : mesure exotherme - 2ème cycle : mesure Tg
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

Ces résultats démontrent un lien entre la Tg du matériau et l'enthalpie de polymérisation du polymère. Ce lien est mis en avant sur la Figure 35.

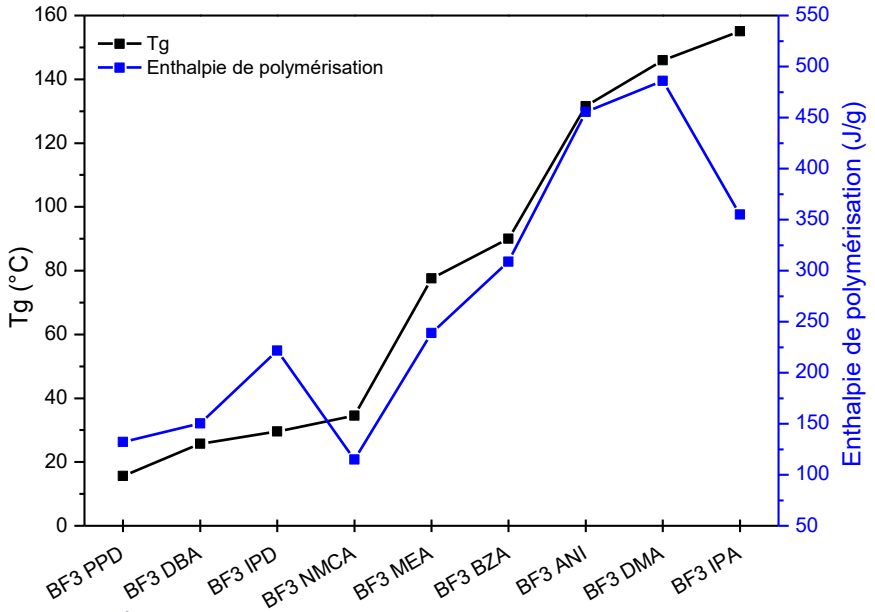


Figure 35 Évolution de la Tg et de l'enthalpie de polymérisation de la résine DGEBA-SA en fonction des complexes BF_3 - Amine mesurées par DSC
Formulation : DGEBA-SA - complexe BF_3 - Amine (2,94 - 0,18) mmol
Protocole DSC : - 80°C → 250°C (x2) ; 10°C/min - 1er Cycle : mesure exotherme - 2ème cycle : mesure Tg
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

La Figure 35 met en évidence un phénomène de proportionnalité entre l'enthalpie de polymérisation et la Tg du matériau. Cette relation s'explique par le fait que l'enthalpie de polymérisation traduit l'énergie libérée lors de la polymérisation de la résine. Une faible quantité d'énergie indique qu'une grande partie de la résine n'a pas réagi. La structure du polymère ainsi obtenue est peu dense et les monomères libres peuvent la plastifier. Cela se traduit par une

température de transition vitreuse faible. A l'inverse, une enthalpie de polymérisation forte signifie qu'une grande partie de la résine a polymérisé. Le réseau tridimensionnel est densément réticulé et est moins plastifié par les monomères résiduels car ces derniers sont moins nombreux. Plus le réseau est dense, plus la Tg du matériau est élevée.

En établissant comme critère de sélection une Tg supérieure à 75°C, les amorceurs BF_3PPD, BF_3DBA, BF_3IPD et BF_3NMCA ne sont pas retenus pour la suite de l'étude. De plus, en y ajoutant un critère de réactivité à température faible (Température de fin d'exotherme < 180°C) BF_3IPA n'est également pas retenu. Enfin, même si l'exotherme du BF_3MEA s'étale jusqu'à 197°C, nous conservons ce complexe comme référence. Ainsi, pour la suite de cette étude, nous étudions plus en détail la réactivité des complexes suivants : BF_3MEA, BF_3BZA, BF_3ANI et BF_3DMA.

Nous avons par la suite restreint cette gamme de complexe à BF_3MEA et BF_3BZA. En effet, ces derniers, contrairement à BF_3ANI et BF_3DMA, n'inhibent pas la photopolymérisation cationique. Nous expliquerons en détail ces résultats dans la partie Réactivité photo-thermique des complexes BF_3 – Amine.

b) Complexe BF_3 - Amine : amorceur d'un système époxyde - anhydride

Après avoir caractérisé et sélectionné les complexes BF_3 - Amine se rapprochant le plus de notre cahier des charges, nous avons étudié leur capacité à polymériser une formulation époxyde - anhydride par voie thermique. Des échantillons sans anhydride sont également présentés, qui serviront de points de comparaison. En outre, la DGEBA-SA de certains échantillons est remplacée par de l'Araldite 1564. Nous avons effectué les analyses DSC en suivant le même protocole que pour les essais précédents. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 Réactivité thermique d'une formulation époxyde - anhydride - Complexe BF_3 - Amine mesurée par DSC
Protocole DSC : - 80°C → 250°C (x2) ; 10°C/min - 1er Cycle : Mesure Exotherme - 2ème cycle : mesure Tg
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

Complexe	Époxyde – anhydride	Tg (°C)	T début exotherme (°C)	T max exotherme (°C)	T fin exotherme (°C)	Enthalpie de polymérisation (J/g)
BF_3MEA	DGEBA-SA	79	130	163	197	239
	DGEBA-SA – MTHPA	70	95	116	178	334
	Araldite 1564	81	140	185	216	260
	Araldite 1564 – MTHPA	71	100	124	174	326
BF_3BZA	DGEBA-SA	90	126	148	178	309
	DGEBA-SA – MTHPA	76	83	103	177	347
	Araldite 1564	132	130	162	201	356
	Araldite 1564 – MTHPA	75	89	114	167	346

Ces résultats permettent de tirer plusieurs conclusions quant à la polymérisation d'un système époxyde - anhydride catalysée par un complexe BF_3 - Amine.

Premièrement, l'ajout de MTHPA permet de décaler les exothermes de polymérisation vers des températures plus faibles. Pour la température d'amorçage, cette baisse est de l'ordre de

10 à 15°C et même 60°C pour le système Araldite 1564 - MTHPA - BF_3BZA. Ce comportement est également observable pour le maximum de l'exotherme qui est généralement abaissé de plus de 30°C. La baisse de la température de fin d'exotherme est également mesurable pour tous les échantillons à l'exception de la formulation DGEBA-SA - MTHPA - BF_3BZA. Enfin, l'enthalpie de polymérisation des échantillons est plus importante en présence d'anhydride, à l'exception du système Araldite 1564 - MTHPA - BF_3BZA pour lequel elle diminue légèrement. Cette augmentation démontre que l'anhydride réagit dans le milieu. En effet, s'il avait un rôle de « diluant », l'enthalpie de polymérisation diminuerait proportionnellement à la quantité d'anhydride dans l'échantillon. Il impacte donc directement la réactivité thermique du système. L'ajout d'anhydride dans une formulation décale l'exotherme de polymérisation vers des températures plus basses. Cependant, l'ajout d'anhydride entraine également la baisse de 10 à 15°C de la Tg du matériau. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la diminution de la température de post-polymérisation et les propriétés thermiques du polymère.

Deuxièmement, comme démontré précédemment, la nature de la résine influence la Tg du polymère. Ainsi, les formulations contenant de la DGEBA-SA présentent des Tg supérieures à celles utilisant de l'Araldite 1564. Cette baisse de la Tg est due à la présence de diluant réactif BDE dans l'Araldite 1564. Pour rappel, cette résine est un mélange de monomère DGEBA et de BDE. La DGEBA est une molécule comportant plusieurs cycles aromatiques qui rigidifient la structure de la chaine macromoléculaire. A l'inverse, le BDE est une molécule aliphatique avec une liberté de mouvement bien plus importante. Ce diluant réactif va alors augmenter la souplesse du réseau polymère. Cette augmentation de la mobilité macromoléculaire se traduit par une baisse de la Tg du polymère. L'Araldite 1564 offre l'avantage d'être bien plus fluide que la DGEBA-SA grâce à la présence du diluant réactif BDE. C'est pourquoi un compromis est, là encore, nécessaire entre la viscosité de la résine et les propriétés thermiques du polymère.

Troisièmement, parmi les amorceurs thermiques, il apparait que BF_3BZA permet d'atteindre de meilleures propriétés thermiques que celles obtenues avec BF_3MEA. En effet, quelle que soit la formulation, celles utilisant du BF_3BZA comme catalyseur présentent les Tg les plus élevées, les températures des exothermes les plus faibles et les enthalpies de polymérisation les plus élevées. Il se rapproche donc davantage du cahier des charges que BF_3MEA. D'après nos résultats, dans des conditions similaires, la polymérisation d'une formulation époxyde - anhydride catalysée par du BF_3BZA nécessite moins d'énergie thermique de post-polymérisation. De plus, la Tg obtenue est plus élevée que celle obtenue avec une même formulation catalysée par du BF_3MEA.

Au travers de cette étude, nous avons démontré que les complexes BF_3 - Amine peuvent être une solution pour catalyser la polymérisation thermique de notre système époxyde - anhydride. Il apparait que l'amine du complexe conditionne la réactivité thermique en faisant grandement varier la température d'amorçage de la polymérisation. En outre, la structure de cette dernière est un paramètre important à prendre en compte pour pouvoir réaliser une photopolymérisation cationique sans inhibition de l'acide. Enfin, la nature de l'amine influence également la réticulation du polymère et donc ses propriétés structurelles dont découle la Tg. En faisant la synthèse de nos résultats, il ressort que BF_3BZA, parmi les 9 complexes commerciaux, est le plus conforme à notre cahier des charges. BF_3MEA est également conservé en tant qu'amorceur de référence.

Dans le but de développer un système dual-cure, il est nécessaire d'étudier la réaction de photopolymérisation du système époxyde - anhydride.

III. RÉACTION DE PHOTOPOLYMÉRISATION D'UN SYSTÈME ÉPOXYDE - ANHYDRIDE

Contrairement à l'homopolymérisation photochimique d'une résine époxyde avec un sel d'onium,[29] la photopolymérisation d'un système époxyde – anhydride n'est pas décrite dans la littérature. Nous pouvons raisonnablement supposer que si cette réaction existe, elle suit un mécanisme proche d'une polymérisation basique ou non catalysée. Ainsi, elle devrait se manifester par l'ouverture des cycles époxydes et anhydrides et l'apparition de nouvelles liaisons éthers et esters.[89,95–97] Pour notre étude, nous nous intéressons aux fonctions époxydes de la DGEBA-SA et à l'anhydride cyclique du MTHPA.

A) Caractéristiques spectroscopiques des réactifs

Dans la littérature, les bandes infrarouges caractéristiques des époxydes sont majoritairement présentent dans la gamme du spectre inférieure à 1000 cm^{-1}. Il est possible de suivre la conversion des fonctions époxydes avec la bande située vers 917 cm^{-1} ou 863 cm^{-1}.[98] Pour les anhydrides cycliques, les bandes d'absorption correspondantes sont présentent dans une gamme comprise entre 1900 cm^{-1} et 1700 cm^{-1}. Deux bandes reviennent régulièrement : l'une vers 1857 cm^{-1} et l'autre vers 1780 cm^{-1}.[99,100]

Enfin, il est également nécessaire de déterminer une bande de référence. Celle-ci corrigera la variation éventuelle d'épaisseur de notre échantillon induit par la photopolymérisation. Il a été démontré que les bandes d'absorption correspondant aux cycles aromatiques de la molécule de

DGEBA sont utilisables en tant que références.[101,102] Elles sont en effet intenses et inertes lors de la polymérisation de la résine. Deux bandes sont présentes vers 1607 cm^{-1} et 1509 cm^{-1}.[103]

Nous devons toutefois déterminer si ces bandes sont utilisables avec notre système DGEBA-SA - MTHPA dans les deux configurations d'analyses suivantes :

- FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : analyse infrarouge par transmittance : l'épaisseur influe grandement sur l'absorption de la formulation. On parle d'analyses RT-FTIR (RT : Résolu dans le Temps) lorsque l'on mesure l'évolution du spectre IR en fonction du temps. Ces dernières sont particulièrement adaptées pour étudier la cinétique de photopolymérisation d'un échantillon.
- ATR-FTIR : Réflectance totale atténuée - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : analyse infrarouge par réflectance : la lumière ne pénètre que l'extrême surface de l'échantillon. Son épaisseur n'impacte pas la mesure, néanmoins la mesure ne s'effectue que sur les premiers micromètres de l'échantillon (0,66 µm). Cette méthode permet d'analyser l'état d'une formulation à un instant donné et permet également l'étude des échantillons solides réticulés trop opaque pour être étudié en transmittance. L'opacité d'un échantillon peut être due à sa trop forte épaisseur (pour notre système : supérieure à 50 µm) ou la présence de renforts comme des fibres de carbone.

a) Contrôle des bandes d'absorptions infrarouges

o *Bandes infrarouges des analyses FTIR*

Dans un premier temps, nous réalisons deux spectres indépendants de ces composés en FTIR par transmittance. Ils sont ensuite superposés et représentés sur la Figure 36 :

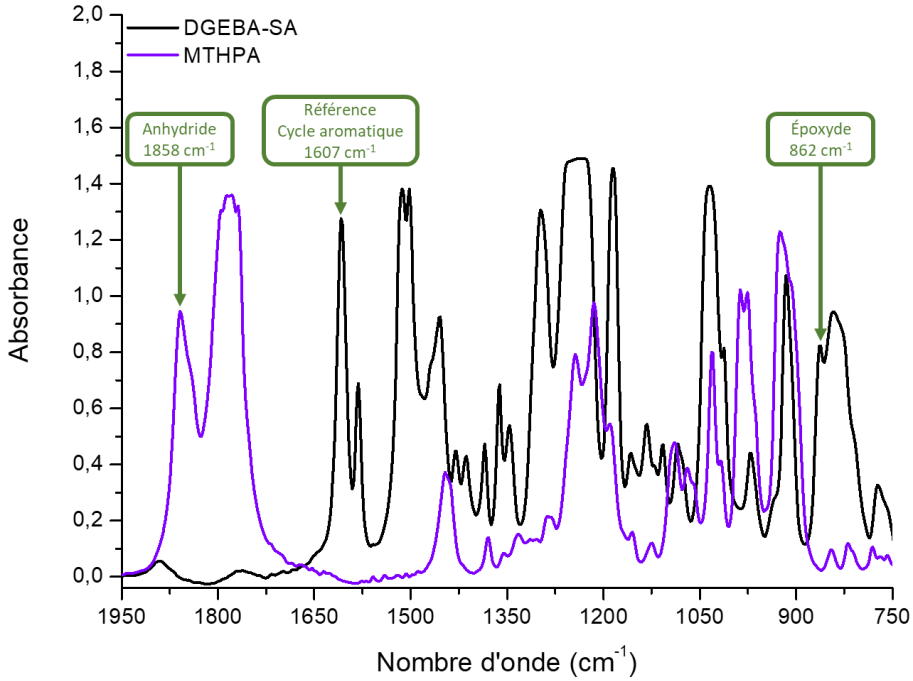


Figure 36 Spectres infrarouges de la DGEBA-SA et du MTHPA (FTIR)
Température ambiante - Pastille de BaF_2
Bande époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande anhydride : 1858 cm^{-1} ; Bande référence : 1607 cm^{-1}

Les bandes caractéristiques de la DGEBA-SA et du MTHPA se superposent sur une grande partie de leurs spectres. Pour suivre l'évolution des fonctions réactives, il convient de sélectionner des bandes isolées.

Ainsi, la bande caractéristique des époxydes située à 917 cm^{-1} est inutilisable pour suivre leur polymérisation. Elle est en effet superposée à une bande de la molécule d'anhydride. On lui préfère alors l'épaulement situé à 862 cm^{-1}.

Pour les fonctions anhydrides, les deux bandes caractéristiques sont seules dans leur zone. Néanmoins, la bande à 1783 cm^{-1} sature fortement le spectromètre lorsque l'on travaille en transmission. L'intensité de cette dernière dépend de la concentration en MTHPA de la formulation, de l'épaisseur de l'échantillon et du coefficient d'extinction molaire ε de la fonction chimique anhydride. Ces paramètres ne pouvant être modifiés, nous ne pouvons pas nous servir de cette bande pour nos analyses RT-FTIR. Cependant, la bande à 1858 cm^{-1} ne présente pas ce problème de saturation ; nous nous servirons donc d'elle pour les analyses RT-FTIR.

Enfin, les bandes caractéristiques des cycles aromatiques de la DGEBA-SA sont également seules dans leur zone. Seule la bande de référence située à 1607 cm^{-1} est exploitable, l'autre étant au-dessus des limites de saturation. Nous nous en servons donc comme bande de référence.

Toutes ces bandes d'absorption correspondent aux bandes infrarouges décrites dans la littérature.

○ *Bandes infrarouges des analyses ATR-FTIR*

Dans un second temps, il est nécessaire de déterminer des bandes IR utilisables avec le module ATR-FTIR. Les spectres IR correspondant à la DGEBA-SA et au MTHPA sont présentés sur la Figure 37.

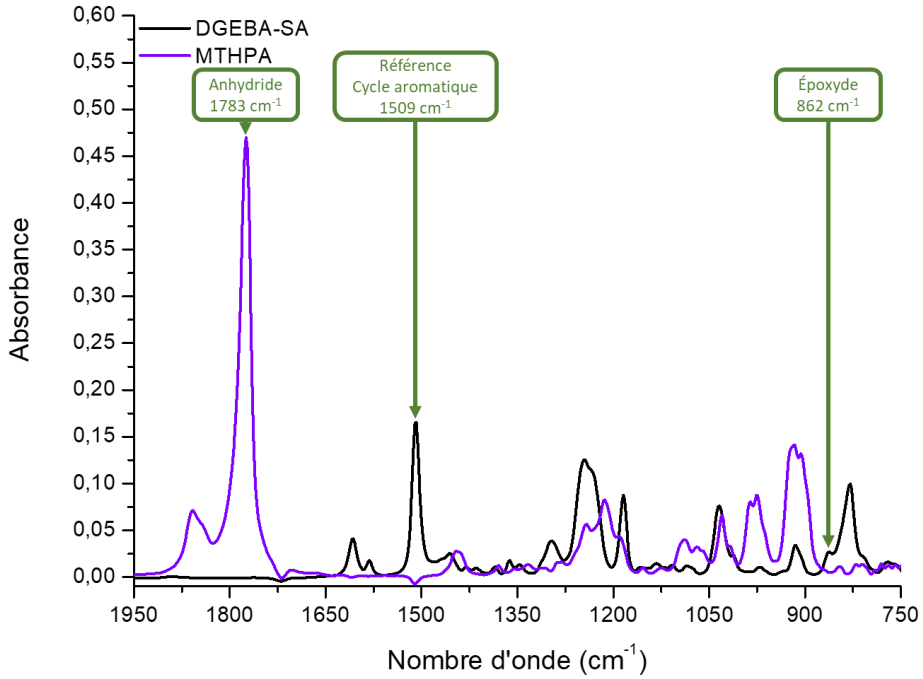


Figure 37 Spectres infrarouge de la DGEBA-SA et du MTHPA (ATR-FTIR)
Température ambiante
ATR-FTIR : Bande époxyde : 862 cm^{-1} - Bande anhydride : 1783 cm^{-1} - Bande référence : cycle aromatique : 1509 cm^{-1}

Avec ce type d'analyse, les profils des spectres sont identiques aux résultats obtenus par FTIR en transmittance. On note cependant une intensité globale du signal bien plus faible à cause de l'analyse par réflectance. De ce fait aucune bande ne sature, cependant certaines se révèlent trop faibles pour être exploitées de manière précise. Ainsi, la bande époxyde à 862 cm^{-1} se confond presque avec la ligne de base. Elle reste par ailleurs utilisable lorsque son rapport signal sur bruit est correct. Dans le cas des anhydrides, les deux bandes sont exploitables. Néanmoins, afin de maximiser le rapport signal sur bruit, nous choisissons d'utiliser la bande la plus intense située à 1783 cm^{-1}. Il en va de même pour la bande de référence. Pour l'ATR, nous utilisons donc la bande située à 1509 cm^{-1}.

Après avoir identifié les bandes infrarouges caractéristiques des fonctions réactives, il est nécessaire de déterminer quels photoamorceurs peuvent être utilisés pour photopolymériser une formulation époxyde - anhydride.

b) Amorceurs photochimiques d'un système époxyde - anhydride

○ *Sels d'oniums*

Les sels d'oniums sont généralement utilisés pour amorcer une réaction de photopolymérisation cationique. Leur réactivité dépend fortement du contre-ion qui leur est associé.[104] Plus sa nucléophilie est faible, plus la séparation des pairs d'ions est facile. Ce phénomène facilite l'initiation et la propagation de la polymérisation. Les contre-ions usuels sont généralement classés selon leur ordre de réactivité : SbF_6^- > AsF_6^- > PF_6^- > BF_4^-. Dans notre projet, il est souhaitable d'avoir la réaction de photopolymérisation la plus efficace. Les contre-ions SbF_6^- et PF_6^- sont sélectionnés car très courant chez nos fournisseurs.

Nous décidons d'étudier l'efficacité de ces sels pour la photopolymérisation d'une formulation DGEBA-SA - MTHPA. Nous avons sélectionné trois sels différents :

- Diaryliodonium hexafluorophosphate : DAI[PF_6^-]
- Triarylsulfonium hexafluorophosphate : TAS[PF_6^-]
- Triarylsulfonium hexafluoroantimonate : TAS[SbF_6^-]

Nous savons que ces sels polymérisent les époxydes selon le mécanisme ci-dessous:

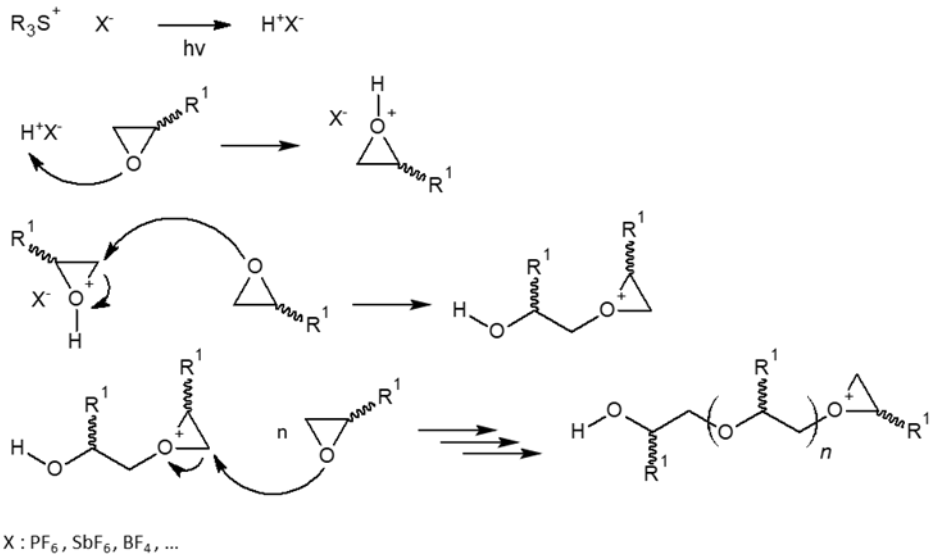


Figure 38 Mécanisme de photopolymérisation d'une résine époxyde par un sel de sulfonium $R_3S^+X^-$
Le mécanisme de polymérisation est analogue pour un sel d'iodonium

Les deux premiers, DAI[PF_6^-] et TAS[PF_6^-], sont des sels d'iodonium et sulfonium utilisant le même contre-ion. Leur efficacité à polymériser un système époxyde - anhydride sera comparée pour savoir si la nature du cation influence la photopolymérisation de la formulation. Le dernier est quant à lui un sulfonium dont le contre ion SbF_6^- est moins nucléophile et donc théoriquement plus réactif que TAS[PF_6^-]. Ces sels sont dilués dans du propylène carbonate à hauteur de 50 % massique.

Les spectres d'absorption UV-visible des sels d'oniums sont présentés sur la figure ci-dessous.

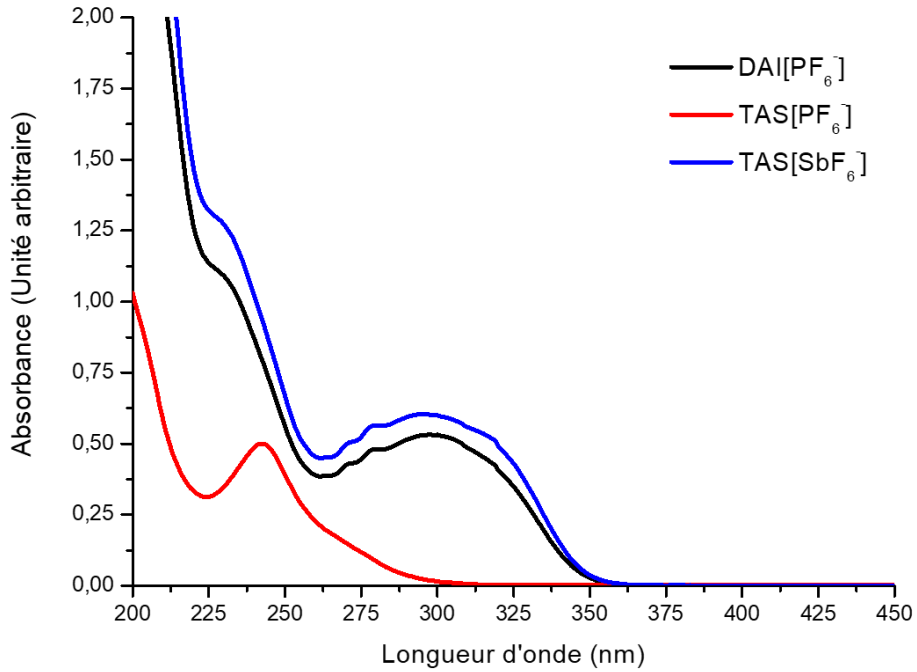


Figure 39 Spectres d'absorption UV-Visible des sels d'oniums dans l'acétonitrile
Longueur de la cuve : 1 cm - Absorbance normalisée - Solvant : CH_3CN

Ces sels absorbent majoritairement dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 250 et 350 nm. Cette gamme correspond au domaine d'émission des lampes à vapeur de mercure (voir Annexe 2). Nous utilisons donc dans un premier temps ce type de lampe pour irradier nos échantillons.

Des mesures par RT-FTIR sont réalisées pour quantifier la conversion des fonctions anhydrides et époxydes d'une formulation de référence sans amorceur thermique : DGEBA-SA - MTHPA - Sel d'onium (100 - 50 - 2) $_{\text{parts massiques}}$. Un échantillon sans photoamorceur est également analysé. Les formulations sont irradiées avec une lampe Hg-Xe (réflecteur 254 nm) avec une irradiance de 390 mW/cm² (voir Annexe 2). L'évolution de la conversion des fonctions anhydrides et époxydes est présentée sur la Figure 40.

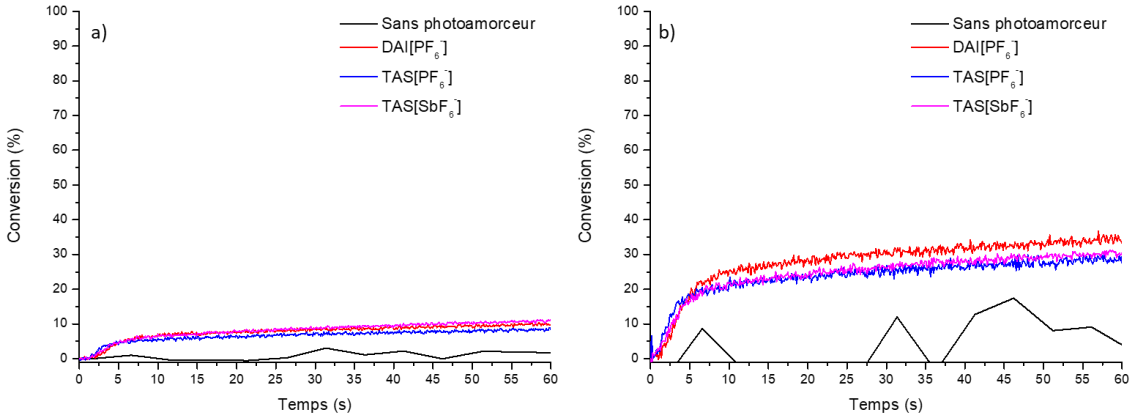


Figure 40 Suivi par RT-FTIR de la photopolymérisation d'un système DGEBA-SA - MTHPA - sel d'onium (100 - 50 - 2) parts massiques a) Conversion des fonctions anhydrides. b) Conversion des fonctions époxydes. Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2 Lampe Hg-Xe (réflecteur 254 nm) : 390 mW/cm² - 60 s d'irradiation Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR anhydride : 1858 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 8.

Tableau 8 Suivi par RT-FTIR de la photopolymérisation d'un système DGEBA-SA - MTHPA - sel d'onium (100 - 50 - 2) parts massiques N.M : non mesurable - Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2 Lampe Hg-Xe (réflecteur 254 nm) : 390 mW/cm² - 60 s d'irradiation Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR anhydride : 1858 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

Photoamorceurs	Conversion (%)		Rc_{max} (%.s^{-1})	
	Anhydride	Époxyde	Anhydride	Époxyde
Sans photoamorceur	N.M	N.M	N.M	N.M
DAI[PF_6^-]	10	35	0,9	3,8
TAS[PF_6^-]	9	29	1	4,8
TAS[SbF_6^-]	11	30	0,9	3,8

Le premier point important mis en évidence par ces résultats est la non polymérisation du système en l'absence de photoamorceur. Les mesures de cette formulation suivent une évolution erratique à cause du changement important d'épaisseur qu'a subi l'échantillon. Cette variation n'est pas entièrement compensée par la bande de référence. Néanmoins, la moyenne des taux de conversion des fonctions réactives est quasi-nulle : 1 % pour les anhydrides, 3 % pour les époxydes. Ces résultats ne peuvent cependant pas être ajoutés au tableau précédent car il s'agit de moyenne et non de valeur de conversion maximale.

Avec l'ajout de sel d'onium, l'ouverture des fonctions époxydes et anhydrides est mesurée. Les différents sels démontrent une efficacité identique en termes de vitesse de conversion et de conversion finale des fonctions réactives. Pour la suite de notre étude, nous conservons DAI[PF_6^-]

et TAS[PF_6^-] comme photoamorceurs. En raison de son efficacité analogue aux autres et de la forte toxicité de son contre ion (métaux lourds), TAS[SbF_6^-] n'est pas retenu.

Ces analyses mettent en avant un autre point important : les fonctions anhydrides et époxydes ne s'ouvrent pas à la même vitesse. Dans le cas présent, en prenant en compte le rapport molaire des fonctions réactives (2 fonctions époxydes pour 1 fonction anhydride), la vitesse de conversion maximale Rc_{max} (voir définition chapitre Matériels et méthodes - Partie I - A) reste deux fois supérieure pour les fonctions époxydes ($Rc_{moyen\ époxyde}$ = 4,5 / 2 = 2,25) que pour les fonctions anhydrides ($Rc_{moyen\ anhydride}$ = 1 / 1 = 1). Cet écart peut s'expliquer par le fait que les époxydes peuvent polymériser selon deux mécanismes différents (homopolymérisation et estérification), contrairement aux anhydrides, qui eux ne peuvent polymériser qu'en présence d'époxydes (estérification). Ces résultats laissent donc supposer que la réaction d'homopolymérisation est favorisée par rapport à la réaction d'estérification.

Par ailleurs, il est nécessaire de vérifier que la réaction de photopolymérisation crée bien ces liaisons esters et éthers. Cela implique d'étudier le spectre infrarouge de la formulation avant et après irradiation pour observer l'apparition des bandes caractéristiques des nouvelles liaisons formées.

- *Évolution du spectre infrarouge avant et après irradiation*

La polymérisation thermique d'un système époxyde - anhydride entraine l'apparition de liaisons esters et éthers. Nous cherchons à savoir si ces fonctions apparaissent également lors d'une réaction de photopolymérisation époxyde - anhydride - sel d'onium. D'après la littérature, les bandes infrarouges correspondant à ces fonctions apparaissent respectivement vers 1730 cm^{-1} et 1090 cm^{-1}.[105] Les résultats obtenus précédemment avec TAS[PF_6^-] sont mis à profit pour cette observation. Les spectres infrarouges avant et après irradiation sont présentés sur la Figure 41.

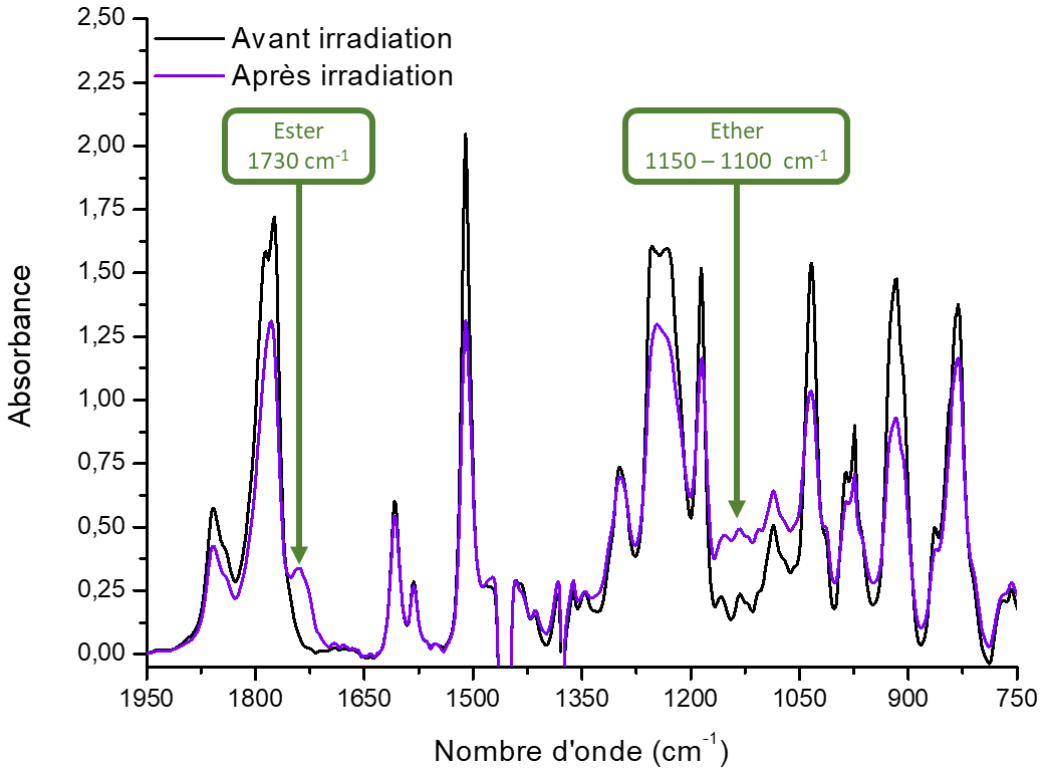


Figure 41 Évolution des bandes infrarouges du système DGEBA-SA - MTHPA - TAS[PF_6^-] avant / après irradiation (FTIR)
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR anhydride : 1858 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

L'apparition des bandes caractéristiques des éthers et des esters confirme l'ouverture des cycles époxydes et anhydrides. Dans notre cas, les fonctions esters se détectent vers 1740 cm^{-1} et les éthers vers 1100 – 1150 cm^{-1}. La photopolymérisation du système DGEBA-SA - MTHPA est donc bien possible avec un photoamorceur cationique. Elle conduit à la création d'un réseau lié par des éthers et des esters. Comme les résultats RT-FTIR présentent un déséquilibre de conversion entre époxydes et anhydrides, la formation des éthers est privilégiée par rapports aux esters. La réaction de photopolymérisation n'est cependant pas complète et des fonctions anhydrides et époxydes persistent dans le milieu.

Les sels d'oniums sont donc capables d'amorcer la photopolymérisation d'une formulation DGEBA-SA - MTHPA.

c) Réactivité photo-thermique des complexes BF_3 – Amine

Dans une approche dual-cure, il est nécessaire de savoir si les cations photogénérés n'entrent pas en conflit avec les amorceurs thermiques de post-polymérisation de type BF_3 - amine. Deux mécanismes d'amorçage distincts sont utilisés l'un à la suite de l'autre. La pré-polymérisation photochimique nécessite l'utilisation de sel d'onium et la post-polymérisation thermique requiert l'usage de complexe BF_3 - Amine. Il est donc nécessaire de savoir si ces

amorceurs peuvent être associés sans que l'un ou l'autre ne se neutralisent. Cette étude est réalisée avec les complexes suivants : BF_3ANI, BF_3BZA, BF_3DMA et BF_3MEA.

Pour mettre en évidence ce phénomène, une série de formulations est préparée avec la composition suivante : DGEBA-SA - TAS[PF_6^-] (100 - 2) $_{\text{parts massiques}}$. Dans chaque échantillon est ajouté 0,18 mmol de chaque complexe BF_3 - Amine. Un échantillon de référence sans complexe BF_3 - Amine est également préparé. La photopolymérisation des formulations est suivie par RT-FTIR. Les échantillons sont irradiés avec une lampe Hg-Xe (réflecteur 254 nm) d'une irradiance de 390 mW/cm². Ces derniers, d'une épaisseur de 25 µm, sont analysés à température ambiante. Les bandes infrarouges suivies sont :

- 915 cm^{-1} : cycles époxydes
- 1607 cm^{-1} : cycles aromatiques de la molécule de DGEBA : référence

L'évolution de la conversion des fonctions époxydes en fonction du type de complexe BF_3 - Amine est présentée sur la Figure 42.

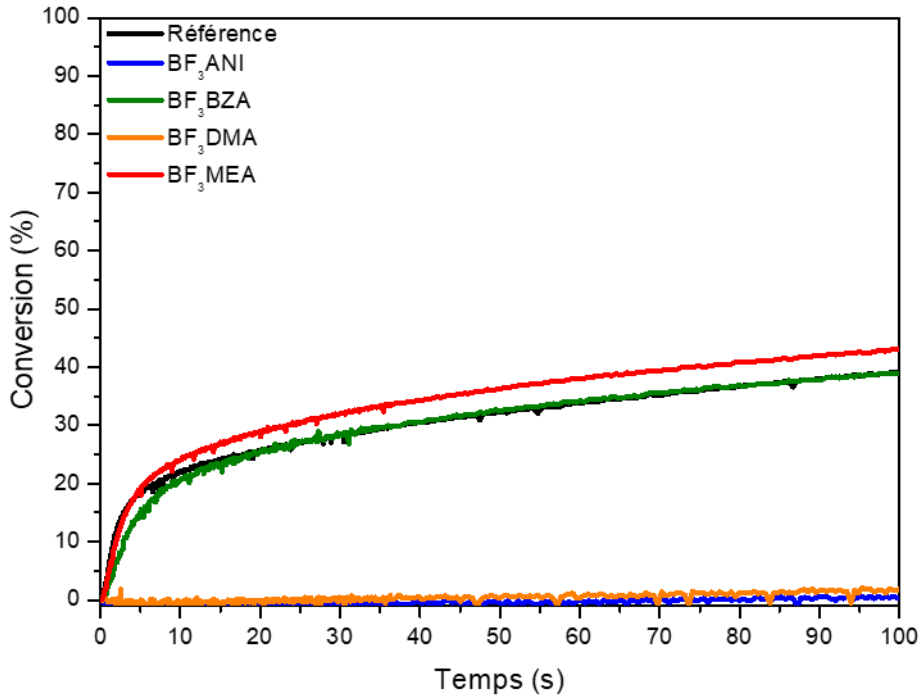


Figure 42 Suivi par RT-FTIR de la réaction de photopolymérisation des fonctions époxydes d'une résine DGEBA-SA en présence d'amorceur thermiques (complexe BF_3 - Amine)
Formulation référence : DGEBA-SA - TAS[PF_6^-] (100 - 2) parts massiques
Formulations avec complexe BF_3 - Amine : DGEBA-SA - TAS[PF_6^-] (100 - 2) parts massiques + 0,18 mmol de complexe BF_3 - Amine
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
Lampe Hg-Xe (réflecteur 254 nm) : 390 mW/cm² - 100 s d'irradiation
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 9.

Tableau 9 Suivi par RT-FTIR de la réaction de photopolymérisation des fonctions époxydes d'une résine DGEBA-SA en présence d'amorceur thermiques (complexe BF_3 - Amine)
Formulation référence : DGEBA-SA - TAS[PF_6^-] (100 - 2) parts massiques
Formulations avec complexe BF_3 - Amine : DGEBA-SA - TAS[PF_6^-] (100 - 2) parts massiques + 0,18 mmol de complexe BF_3 - Amine
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
Lampe Hg-Xe (réflecteur 254 nm) : 390 mW/cm² - 100 s d'irradiation
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

Formulations	Conversion (%)	Rc_{max} (%.s^{-1})
Référence	39	5,84
BF_3ANI	1	0
BF_3BZA	39	3,41
BF_3DMA	2	0
BF_3MEA	43	5,36

Les complexes BF_3 – Amine présentent des comportements différents en fonction de leur amine. Ainsi BF_3MEA et BF_3BZA n'impactent pas la photopolymérisation des époxydes. On peut remarquer que la conversion des fonctions époxydes de ces formulations suit la même tendance que celle de la formulation de référence. Ce comportement est également valable pour la vitesse de conversion maximale des fonctions époxydes, même si celle obtenue avec BF_3BZA est presque deux fois inférieure à celle de la référence et de BF_3MEA. Ces complexes n'inhibent donc pas la photopolymérisation d'une résine époxyde et peuvent ainsi être utilisés dans le cadre d'un système dual-cure.

À l'inverse, la présence de BF_3ANI et BF_3DMA dans les échantillons empêche complètement la photopolymérisation de la DGEBA-SA. La conversion des époxydes est quasi-nulle et est très largement inférieure à l'échantillon référence. Ces complexes ne peuvent donc pas être utilisés dans un système dual-cure.

L'amine du complexe étant la seule variable, il apparait donc que c'est elle qui, dans certains cas, inhibe les photoamorceurs cationiques. Cette dernière étant une espèce basique, elle peut, lorsqu'elle est libre, neutraliser l'acide produit par le photoamorceur. Dans nos essais, les amines étant en excès par rapport aux espèces acides (0,18 mmol de complexe BF_3 - Amine contre 0,015 mmol de TAS[PF_6^-]), l'inhibition est totale.

Dans notre cas cependant, l'amine est normalement moins disponible pour réagir avec un acide du fait de sa complexation par BF_3. Nous supposons donc que la plus ou moins grande disponibilité de l'amine dans le milieu régit le comportement du complexe lors de la photopolymérisation cationique.

Le fait que cette inhibition soit observée avec BF_3ANI et BF_3DMA et non avec BF_3MEA et BF_3BZA est lié à la faculté de l'amine à se libérer du complexe. La Figure 43 présente le pK_B des amines de chaque complexe.

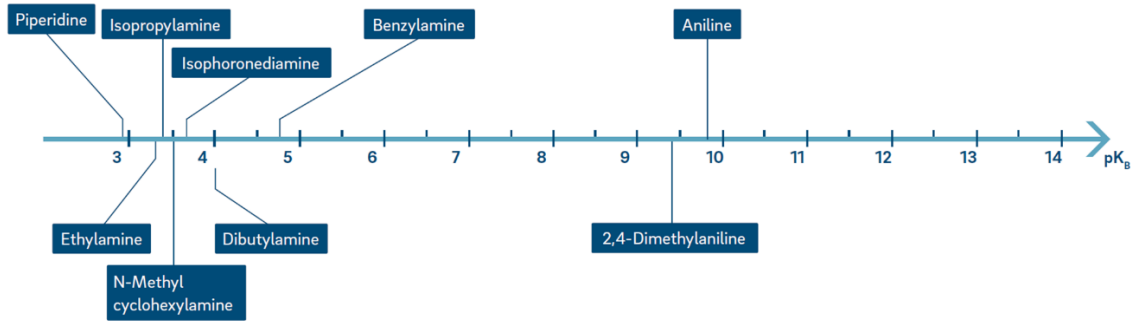


Figure 43 pK_B des amines des complexes BF_3 - Amine (données fournisseur)

D'après les données du fournisseur, plus le pK_B de l'amine est élevé, plus la stabilité du complexe est faible. Suivant ce principe, BF_3MEA et BF_3BZA (pK_B de 3,3 et 4,7) sont plus stables que BF_3ANI et BF_3DMA (pK_B de 9,8 et 9,4). La plus faible stabilité de ces derniers se traduit alors par une plus grande disponibilité de leurs amines dans le milieu, ce qui conduit à l'inhibition de la photopolymérisation cationique. Ainsi, les complexes les moins stables inhibent l'action des photoamorceurs car leur amine est plus disponible pour réagir avec l'acide photogénéré. À l'inverse, avec BF_3MEA et BF_3BZA, le complexe est beaucoup plus stable ce qui empêche de l'amine de réagir avec l'acide photogénéré.

Paradoxalement, ce sont donc les complexes dont les amines sont les plus basiques qui réagissent le moins avec les espèces acides. Cette différence de stabilité des complexes explique donc les résultats de la Figure 42. Ainsi, pour la suite de notre étude, seuls BF_3MEA et BF_3BZA sont conservés.

Il est à noter que si les amines n'étaient pas complexées, ce sont celles avec un pK_B supérieur à 8 qui auraient pu être compatibles avec la réaction de polymérisation cationique.[106]

B) Photopolymérisation du système de référence DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA

Nous avons démontré dans la partie précédente qu'il est possible de suivre la photopolymérisation du système DGEBA-SA - MTHPA - sel d'onium. Nous avons également mis en évidence que ce type de photoamorceur est utilisable en présence de complexes BF_3 - Amine sans inhiber la photopolymérisation des époxydes. Il est dès lors nécessaire d'étudier la photopolymérisation du système dual-cure complet. Dans un premier temps, cette étude se réalise avec une lampe Hg-Xe dont le spectre d'émission recouvre le spectre d'absorption des sels d'oniums.

a) Photopolymérisation d'un système époxyde - anhydride sous lampe Hg-Xe

Nous conservons les paramètres de mesure utilisés précédemment pour photopolymériser le système DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - sel d'onium (100 - 50 - 2 - 2) $_{\text{parts massiques}}$. Nous utilisons comme photoamorceurs les sels d'onium TAS[PF_6^-] ou DAI[PF_6^-]. La conversion des fonctions époxydes et anhydrides est présentée ci-dessous en fonction du sel d'onium présent dans la formulation.

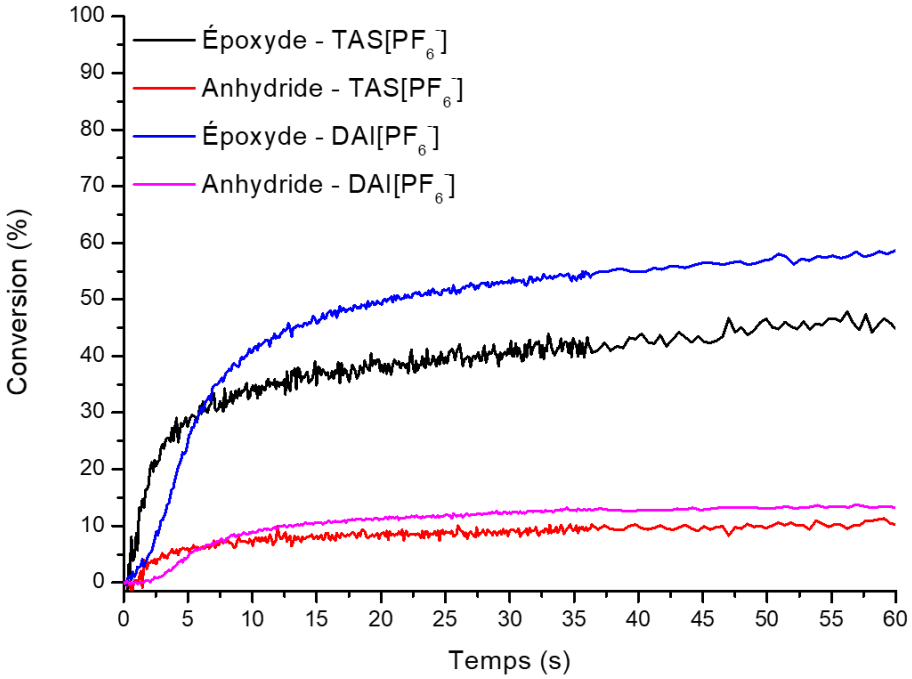


Figure 44 Suivi par RT-FTIR de la photopolymérisation du système du système DGEBA-SA - MTHPA sous Lampe Hg-Xe
*Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] **OU** DAI[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques*
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
Lampe Hg-Xe (réflecteur 254 nm) : 390 mW/cm² - 60 s d'irradiation
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR anhydride : 1858 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 10.

Tableau 10 Suivi par RT-FTIR de la photopolymérisation du système du système DGEBA-SA - MTHPA sous Lampe Hg-Xe
*Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] **OU** DAI[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques*
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
Lampe Hg-Xe (réflecteur 254 nm) : 390 mW/cm² - 60 s d'irradiation
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR anhydride : 1858 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

Formulations		Conversion (%)	Rc_{max} (%.s^{-1})
DGEBA-SA – MTHPA – BF_3MEA – TAS[PF_6^-]	Époxyde	46	9,6
	Anhydride	10	1,8
DGEBA-SA – MTHPA – BF_3MEA – DAI[PF_6^-]	Époxyde	58	4,9
	Anhydride	13	1,0

La réaction de photopolymérisation du système DGEBA-SA - MTHPA est mise en évidence par la conversion des époxydes et des anhydrides. À l'inverse des mesures précédentes, l'ajout de BF_3MEA dans le milieu favorise l'ouverture des cycles époxydes. En effet, la cinétique de conversion est presque doublée (9,6 %.s^{-1} contre 4,8 %.s^{-1} avec TAS[PF_6^-] ; 4,9 %.s^{-1} contre 3,8 %.s^{-1} avec DAI[PF_6^-]) et la conversion finale est bien supérieure (47 % contre 29 % avec TAS[PF_6^-] ; 58 % contre 35 % avec DAI[PF_6^-]). Cet effet n'est pas applicable aux fonctions anhydrides qui, certes, polymérisent plus rapidement avec TAS[PF_6^-] (1,8 %.s^{-1} contre 1 %.s^{-1}), mais stagnent toujours à une conversion faible (10 % avec TAS[PF_6^-] ; 13 % avec DAI[PF_6^-]). Enfin, comme pour les essais précédents, ces résultats font ressortir une cinétique de conversion des fonctions différentes entre les époxydes et les anhydrides. Enfin, sans BF_3MEA, la réaction de polymérisation est plus rapide avec TAS[PF_6^-] mais est plus efficace avec DAI[PF_6^-]. Les époxydes et les anhydrides non photopolymérisés pourront par la suite réagir lors de l'étape de post-polymérisation thermique.

Nous avons donc démontré qu'il est possible de polymériser une fraction des monomères époxydes et anhydrides en présence de BF_3MEA sous irradiation UV en utilisant un sel d'onium comme photoamorceur. Cette réaction nécessite une lampe Hg-Xe, peu pratique et dangereuse à l'utilisation à cause des UV-C et UV-B qu'elle émet. De plus, ces lampes peuvent dégager de l'ozone, ce qui impose l'installation d'un système de ventilation encombrant qui ne saurait être mis en place sur l'installation robotisée du projet Light Tank. Il est donc nécessaire de remplacer cette lampe par une source lumineuse moins dangereuse comme par exemple une LED émettant à 395nm.[107]

b) Photopolymérisation d'un système époxyde - anhydride sous LED 395nm

Dans le cadre du projet Light Tank, nous avons souhaité utiliser des LED ayant un spectre d'émission centré à 395 nm (voir spectre en Annexe 2). Nous décidons de photopolymériser notre formulation DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA sous ce type de LED. Comme pour les expérimentations précédentes, nous utilisons comme photoamorceurs les sels d'onium TAS[PF_6^-] ou DAI[PF_6^-].

Contrairement aux résultats obtenus avec une lampe Hg-Xe, la LED 395 nm est incapable d'amorcer la photopolymérisation des époxydes et des anhydrides. Ce résultat est cohérent avec l'absence d'absorption lumineuse du TAS[PF_6^-] et du DAI[PF_6^-] à cette longueur d'onde. Afin de pouvoir se servir de cette LED, il est nécessaire de sensibiliser notre système photoamorceur à des longueurs d'onde correspondant au spectre d'émission centré à 395 nm.

Pour sensibiliser notre photoamorceur, la méthode retenue est celle consistant à utiliser un photosensibilisateur. Au vu des contraintes industrielles du projet, il est nécessaire de choisir un photosensibilisateur disponible commercialement. Nous avons choisi l'isopropylthioxanthone (ITX) dont le rôle de photosensibilisateur est très utilisé, notamment au laboratoire[108–110].

La Figure 45 présente le profil du spectre d'absorption de l'ITX dans l'acétonitrile.

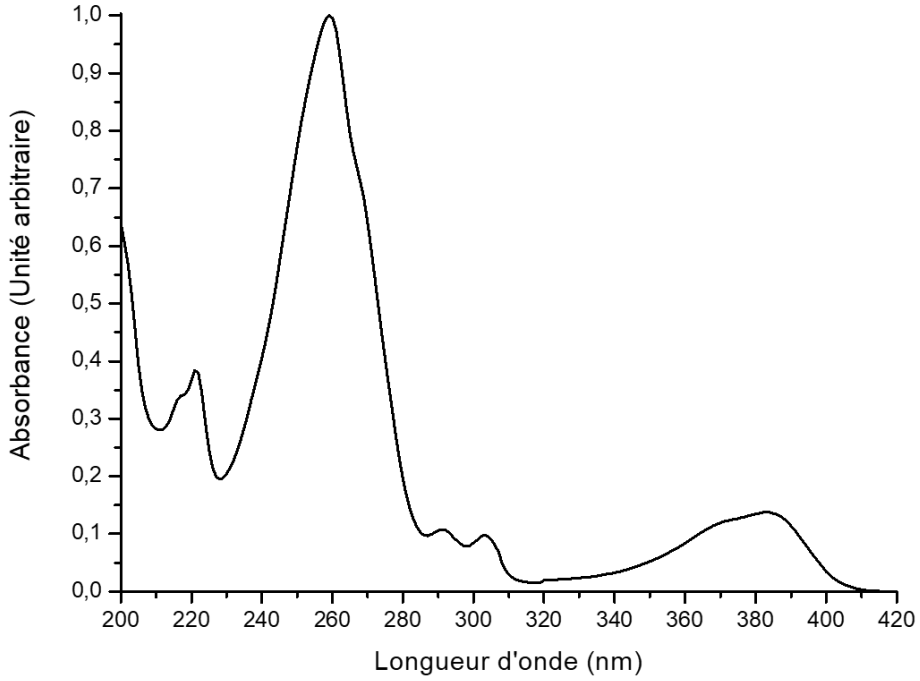


Figure 45 Profil du spectre d'absorption UV-Visible de l'ITX dans l'acétonitrile
Longueur de la cuve : 1 cm - Absorbance normalisée - Solvant : CH_3CN

Cette molécule absorbe dans la gamme 360 – 400 nm, ce qui correspond parfaitement au domaine d'émission des LED 395 nm (voir Annexe 2). En outre, cette molécule se dissout facilement dans le MTHPA.

La photosensibilisation est plus efficace avec les sels d'iodonium qu'avec les sels de sulfonium.[104,111] Cette différence de réactivité est due à leur potentiel d'oxydation. Celui des iodonium est plus faible que celui des sulfoniums, ce qui facilite sa photosensibilisation. Ainsi, pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons irradié une formulation DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - DAI[PF_6^-] OU TAS[PF_6^-] - ITX avec une LED 395nm et nous avons suivi l'évolution des bandes caractéristiques des anhydrides et des époxydes par RT-FTIR. La

conversion des fonctions époxyde et anhydride est présentée sur la Figure 46 en fonction du sel d'onium présent dans la formulation.

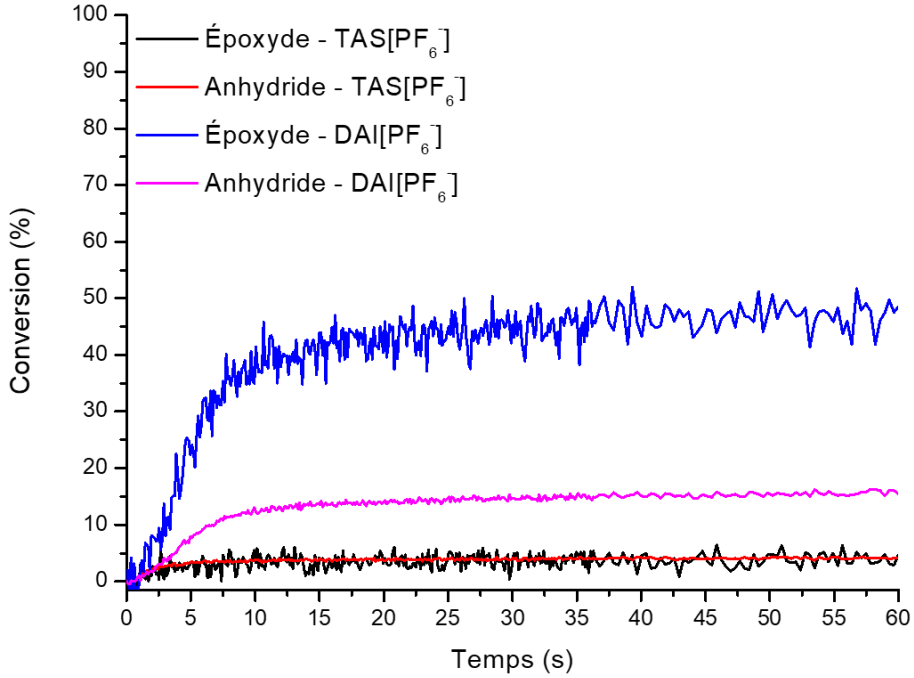


Figure 46 Suivi par RT-FTIR de la réaction de photopolymérisation des fonctions anhydrides et époxydes en fonction de la nature du sel d'onium
*Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - DAI[PF_6^-] **OU** TAS[PF_6^-] - ITX (100 - 50 - 2 - 2 - 1) parts massiques*
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
LED 395 nm : 250 mW/cm² - 60 s d'irradiation
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR anhydride : 1858 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 11.

Tableau 11 Suivi par RT-FTIR de la réaction de photopolymérisation des fonctions anhydrides et époxydes en fonction de la nature du sel d'onium
*Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - DAI[PF_6^-] **OU** TAS[PF_6^-] - ITX (100 - 50 - 2 - 2 - 1) parts massiques*
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
LED 395 nm : 250 mW/cm² - 60 s d'irradiation
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR anhydride : 1858 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

Formulations		Conversion (%)	Rc_{max} (%.s^{-1})
DGEBA-SA – MTHPA – BF_3MEA – TAS[PF_6^-] – ITX	Époxyde	4	0,9
	Anhydride	4	0,9
DGEBA-SA – MTHPA – BF_3MEA – DAI[PF_6^-] – ITX	Époxyde	48	4,9
	Anhydride	16	1,6

Grâce à l'ajout d'ITX dans le milieu, la conversion des fonctions anhydrides et époxydes est de nouveau observable, signe que les sels d'oniums sont bien photosensibilisés à la longueur d'onde 395 nm. Nous avons également observé une différence importante de réactivité entre le iodonium et le sulfonium, ce qui est adéquation avec les travaux de J. Crivello[104]. Ainsi, en comparant les conversions des fonctions réactives, DAI[PF_6^-] est trois fois plus efficace que TAS[PF_6^-] pour ouvrir les cycles anhydrides et dix fois plus efficace pour ouvrir les cycles époxydes.

Par ailleurs, les conversions et les cinétiques de photopolymérisation du système photocatalytique DAI[PF_6^-] - LED 395 nm sont comparables aux résultats obtenus avec le système DAI[PF_6^-] - Lampe Hg-Xe (voir Tableau 10). Ceci nous prouve l'efficacité de l'ITX pour photosensibiliser notre formulation à la longueur d'onde de 395 nm. Pour la suite de notre étude, nous utiliserons le système photocatalytique DAI[PF_6^-] - ITX pour la photopolymérisation des formulations époxyde - anhydride sous LED 395 nm. En effet, ce système photosensible permet de convertir une part importante des monomères sur un temps très court, ce qui est recherché pour notre application de pré-polymérisation photochimique.

Dans le but d'utiliser une résine époxyde commerciale, la DGEBA-SA a par la suite été remplacée par de l'Araldite 1564 de chez Huntsman. Le protocole d'analyse est le même que celui décrit précédemment et les résultats sont présentés sur la Figure 47.

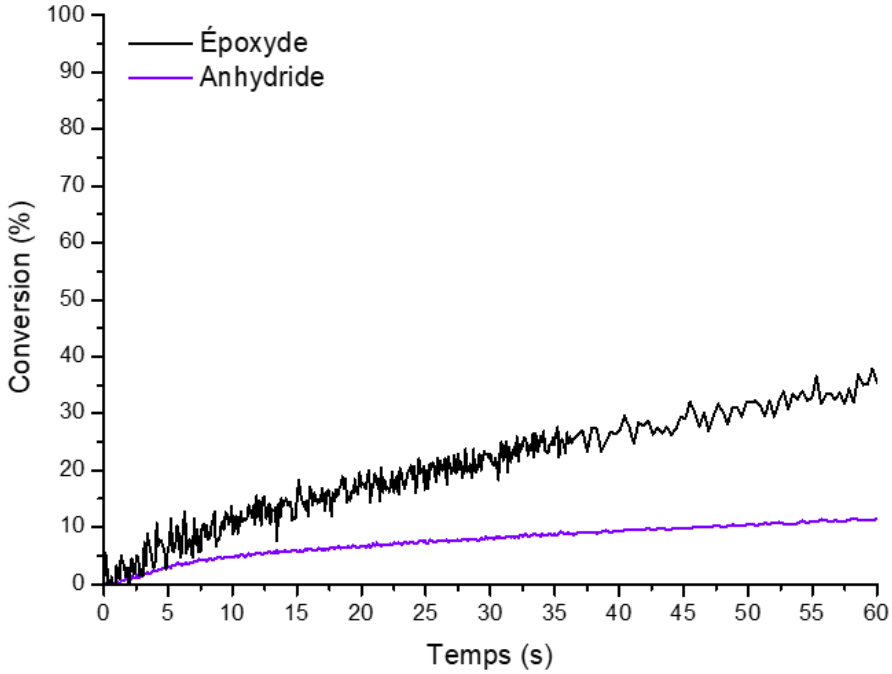


Figure 47 Suivi par RT-FTIR de la photopolymérisation des fonctions anhydrides et époxydes d'une formulation Araldite 1564 - MTHPA - BF_3MEA - DAI[PF_6^-] - ITX
Formulation : Araldite 1564 - MTHPA - BF_3MEA - DAI[PF_6^-] - ITX (100 - 50 - 2 - 2 - 1) parts massiques
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
LED 395 nm : 250 mW/cm² - 60 s d'irradiation
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR anhydride : 1858 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 12.

Tableau 12 Suivi par RT-FTIR de la photopolymérisation des fonctions anhydrides et époxydes d'une formulation Araldite 1564 - MTHPA - BF_3MEA - $DAI[PF_6^-]$ - ITX
Formulation : Araldite 1564 - MTHPA - BF_3MEA - $DAI[PF_6^-]$ - ITX (100 - 50 - 2 - 2 - 1) parts massiques
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
LED 395 nm : 250 mW/cm² - 60 s d'irradiation
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR anhydride : 1858 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

	Époxyde	Anhydride
Conversion (%)	36	11
Rc_{max} (%.s^{-1})	1,1	0,5

Comme dans le cas de la DGEBA-SA, la réaction de photopolymérisation est observée avec l'Araldite 1564. Cependant la vitesse de conversion des monomères est bien inférieure. La cinétique d'ouverture des fonctions réactives est quasi-linéaire en fonction du temps. Il en résulte une conversion finale plus faible des époxydes (36 % contre 48 % pour la formulation avec la DGEBA-SA) et des anhydrides (11 % contre 16 % pour la formulation avec la résine DGEBA-SA). Au regard de la linéarité de la courbe, nous pouvons supposer que la polymérisation n'est pas terminée après 60 secondes d'irradiation (absence de plateau). Malgré la cinétique de réaction plus faible, cette formulation photopolymérise sous LED 395 nm. La présence de BDE, en tant que diluant réactif dans la résine, réduit la réactivité du mélange.[112]

Le nouveau système photocatalytique est donc efficace pour polymériser une formulation époxyde - anhydride sous LED 395 nm grâce à l'ajout d'ITX comme photosensibilisateur. La présence d'amorceur thermique de la famille des complexes de BF_3 - Amine ne perturbe pas la photopolymérisation de la résine. Nous observons une cinétique de polymérisation très variable entre les différentes résines époxydes. La pré-polymérisation photochimique ainsi que la post-polymérisation thermique sont donc possibles avec ce type de formulation. Il est dès lors nécessaire de réunir ces deux voies de réticulation pour mettre en œuvre des matériaux composites.

IV. RÉACTION DE POLYMÉRISATION PHOTO-THERMIQUE DU SYSTÈME ÉPOXYDE - ANHYDRIDE POUR LA MISE EN ŒUVRE DE COMPOSITES

Dans les parties précédentes, la polymérisation amorcée par voie photochimique et par voie thermique de notre système de référence DGEBA-SA - MTHPA ont été étudiées séparément. Ainsi nous avons démontré que les complexes de type BF_3 - Amine sont d'excellents catalyseurs pour réticuler une formulation DGEBA-SA - MTHPA. Par la suite, nous avons établi qu'il était possible de pré-polymériser notre formulation avec une LED 395 nm grâce à un système photocatalytique DAI[PF_6^-] - ITX. Cette photopolymérisation n'est également pas altérée par la présence des amorceurs thermiques BF_3MEA et BF_3BZA. Dans cette dernière partie, nous étudierons la faisabilité de l'enchainement d'une pré-polymérisation photochimique puis d'une post-polymérisation thermique de la formulation époxyde - anhydride pour réaliser un composite dual-cure.

A) Réaction de polymérisation photo-thermique de la formulation de référence

Nous étudions dans un premier temps l'enchainement pré-polymérisation photochimique puis post-polymérisation thermique de notre formulation de référence sans renforts. Pour évaluer et quantifier l'avancement de la polymérisation, nous voulions déterminer la température de transition vitreuse du polymère par DSC puis mesurer ses propriétés thermomécaniques par DMA. Cette dernière méthode de caractérisation nécessite d'avoir des échantillons relativement épais. Nous avons donc choisi de travailler avec des films de 100 µm d'épaisseur. Cependant, les analyses par DMA se sont révélées impossibles à mettre en œuvre à cause de la trop grande fragilité des films de polymère. Les propriétés thermiques ont donc été seulement étudiées par DSC.

Cette analyse de réactivité photo-thermique est réalisée avec une formulation de référence DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) $_{\text{parts massiques}}$. Dans un premier temps, la résine est déposée sous forme de film de 100 µm d'épaisseur, avec un bar coater, sur un substrat rigide en verre. Par la suite, ces échantillons sont irradiés par une lampe Hg à arc (2 W/cm² - 1,2 J/cm²) émettant principalement dans le domaine des UV-B et UV-A (voir Annexe 3) dont les raies d'émissions recoupent bien avec le spectre d'absorption du TAS[PF_6^-]. Cette première étape joue le rôle de pré-polymérisation photochimique. Les échantillons sont ensuite post-polymérisés une première fois à 70°C pendant 1 heure puis une seconde fois à 120°C pendant

18 heures. Ces deux étapes jouent le rôle de post-polymérisation thermique. Entre chaque étape de polymérisation, les échantillons sont photographiés, l'évolution des bandes infrarouges des époxydes et des anhydrides est suivie par ATR-FTIR et la progression de la Tg est suivie par DSC. La Figure 48 récapitule les différentes étapes de mise en œuvre et de caractérisations.

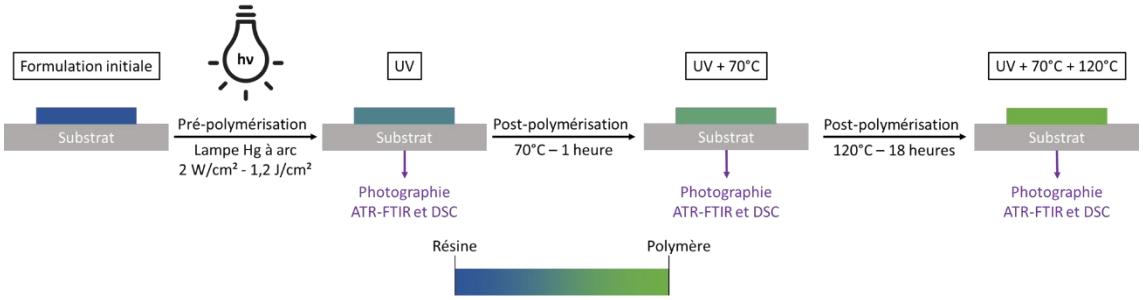


Figure 48 Étapes de pré-polymérisation photochimique, post-polymérisation thermique et caractérisations du système DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) *parts massiques*

a) Évolutions visuelles du polymère

D'un point de vue strictement visuel, les échantillons changent grandement d'aspect après chaque traitement (voir Figure 49). Ainsi, la formulation initiale est un liquide transparent. Après l'étape de pré-polymérisation photochimique, l'échantillon reste transparent mais passe à un état de gel légèrement collant. Le premier traitement thermique à 70°C fige le matériau en le rendant non collant ; il conserve toujours sa transparence. Enfin le dernier traitement thermique à 120°C jaunit le polymère. Tous ces changements d'états visuels sont des témoins de l'avancement de la polymérisation du matériau.

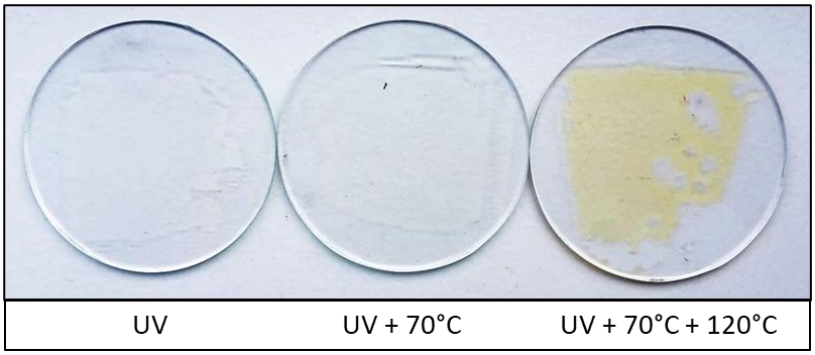


Figure 49 Évolutions visuelles des échantillons après les traitements photochimiques et thermiques

b) Évolution du taux de conversion des fonctions réactives par ATR-FTIR

Du fait de la forte épaisseur des échantillons, les fonctions réactives sont suivies par ATR-FTIR. Nous utilisons la bande à 862 cm^{-1} pour les époxydes, 1783 cm^{-1} pour les anhydrides et 1509 cm^{-1} pour la référence.

La Figure 50 présente l'évolution du spectre infrarouge de la formulation après les différentes étapes de polymérisation.

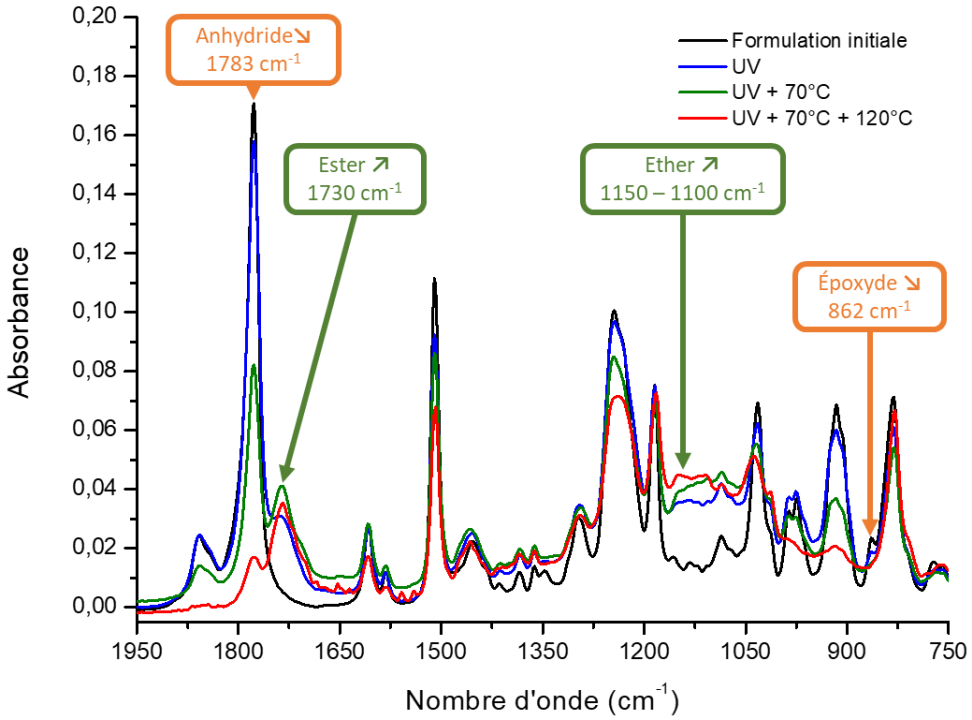


Figure 50 Évolution du spectre infrarouge du système DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS(PF_6^-) après pré-polymérisation photochimique et post-polymérisations thermiques. Mesures ATR-FTIR
Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques
Analyse ATR-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 100 µm - Température ambiante
Pré-polymérisation photochimique : Lampe Hg à arc : 2 W/cm² - 1,2 J/cm²
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR anhydride : 1753 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1509 cm^{-1}

L'intensité des bandes infrarouges caractéristiques des époxydes et des anhydrides diminue après les différentes étapes de polymérisation. Cette diminution est plus importante après la post-polymérisation thermique qu'après la photopolymérisation. En parallèle, les bandes des éthers et des esters sont de plus en plus intenses. L'échantillon a donc bien été pré-polymérisé photochimiquement puis post-polymérisé thermiquement. Cette approche qualitative nécessite d'être affinée par des mesures quantitatives de la disparition des fonctions époxydes et anhydrides.

Les résultats sont représentés sur la Figure 51.

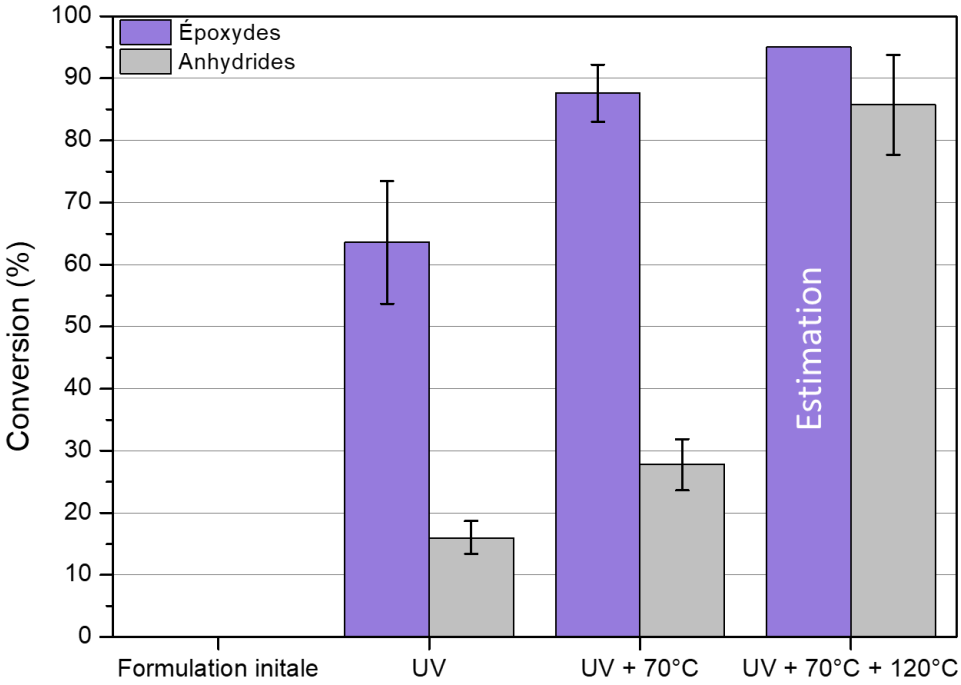


Figure 51 Conversion des fonctions époxydes et anhydrides après les étapes UV et thermiques. Mesures ATR-FTIR.
Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques
Analyse ATR-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 100 µm - Température ambiante
Pré-polymérisation photochimique : Lampe Hg à arc : 2 W/cm² - 1,2 J/cm²
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR anhydride : 1753 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1509 cm^{-1}

Les deux fonctions réactives suivent des cinétiques de conversion bien différentes. Ainsi, après la pré-polymérisation photochimique, la conversion des époxydes grimpe à plus de 60 %, quand celle des anhydrides dépasse difficilement les 15 %. Cet écart tend à se réduire légèrement après la première post-polymérisation thermique avec un taux de conversion des époxydes proche de 90 % et de 30 % pour les anhydrides. Le dernier traitement thermique à 120°C fait figure d'exception. En effet, celui-ci entraine la forte augmentation de la conversion des anhydrides à plus de 85 %. Nous supposons que les anhydrides réagissent avec les fonctions alcool formées par l'homopolymérisation des époxydes lors de l'étape de photopolymérisation. Cette réaction d'estérification serait facilitée, à haute température, par la présence de BF_3MEA.

En ce qui concerne les époxydes, les résultats sont plus difficiles à interpréter. La bande des époxydes disparait presque totalement et se confond avec le bruit de la ligne de base. Il nous a donc été impossible de mesurer précisément ce taux de conversion. Nous avons néanmoins pu estimer que celle-ci devait être supérieure à 95 %.

Bien que la progression du taux de conversion des anhydrides soit plus lente que celle des fonctions époxydes, après le dernier traitement thermique les deux présentent un taux de conversion supérieur à 85 %.

c) Évolution de la transition vitreuse du polymère

L'évolution de la Tg du matériau est également suivie par des analyses DSC. Les échantillons sont soumis à une unique rampe de température de - 80°C à 250°C à une vitesse de 10°C par minute. Le taux de réticulation du système est calculé selon la formule suivante :

$$Taux\ de\ réticulation\ (\%) = \frac{\Delta H\ (enthalpie\ de\ polymérisation\ de\ l'échantillon\ )}{\Delta H_0\ (enthalpie\ de\ polymérisation\ de\ l'échantillon\ non\ réticulé)}$$

L'évolution de la Tg et de l'enthalpie de polymérisation est visible sur la Figure 52.

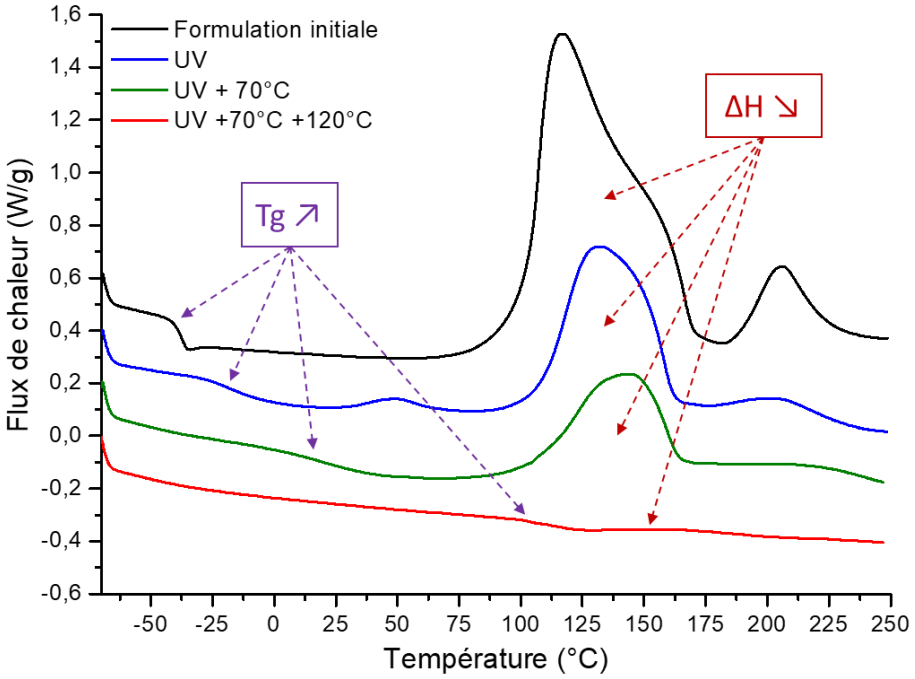


Figure 52 Évolution de la Tg et de l'enthalpie de polymérisation ΔH du polymère en fonction des étapes de polymérisations
Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques
UV : Lampe Hg arc (2 W/cm² - 1,2 J/cm²) - Post-polymérisation : 70°C (1 heure) puis 120°C (18 heures)
DSC : - 80°C → 250°C ; 10°C/min - Méthode de détermination de la Tg : midpoint

L'enthalpie de l'échantillon non réticulé (ΔH_0) correspond à l'enthalpie de polymérisation de la formulation initiale.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 Synthèse des résultats DSC du système DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA – TAS(PF_6^-) après les étapes de polymérisation UV et thermiques. Une seule rampe de température effectuée : -80°C → 250°C ; 10°C/min
Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques
UV : Lampe Hg arc (2 W/cm² - 1,2 J/cm²) - Post-polymérisation : 70°C (1 heure) puis 120°C (18 heures)
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

Étape de polymérisation	T_{max} de l'exotherme de polymérisation (°C)	Enthalpie de polymérisation (J/g)	Taux de réticulation (%)	Tg (°C)
Formulation initiale	117	312	0	-37
UV	132	138	56	-18
UV + 70°C	143	87	72	20
UV + 70°C + 120°C	162	4	99	108

Ces analyses DSC permettent de mieux comprendre l'évolution du polymère après les différentes étapes de polymérisation. L'augmentation de la Tg du polymère suit la diminution de l'enthalpie de polymérisation, signe que les monomères résiduels se font de plus en plus rares à mesure que la polymérisation avance. Plus la conversion de ces monomères est élevée, plus le réseau tridimensionnel est dense et donc plus la Tg est élevée.

L'enthalpie de polymérisation permet enfin d'estimer le taux de réticulation du polymère après chaque étape de polymérisation. Il atteint ainsi 56 % après la pré-polymérisation photochimique et 72 % après la première étape de post-polymérisation thermique. Ce taux de réticulation suit la même tendance de croissance que les taux de conversion mesurés par les analyses ATR-FTIR et témoigne d'une conversion quasi-complète du polymère (99 %) avec la dernière étape de post-polymérisation. Une post-polymérisation à 120°C est donc, dans notre cas, suffisante pour réticuler quasi-complètement le système DGEBA-SA - MTHPA. Ces résultats sont corrélés avec ceux obtenus par ATR-FTIR : plus le taux de conversions des réactifs est élevé, plus la Tg du polymère est importante.

Ces analyses thermiques permettent également de mieux comprendre l'évolution visuelle du polymère. La formulation initiale, à température ambiante, est située sous sa Tg. Avec son taux de réticulation nul, elle est composée uniquement de monomères. Ces deux caractéristiques expliquent son aspect liquide. La pré-polymérisation photochimique permet d'atteindre un taux de conversion de la résine de 56 %, augmentant ainsi la Tg du polymère jusqu'à -18°C. Bien qu'à température ambiante celui-ci se situe dans sa zone caoutchouteuse, la conversion de la moitié des monomères explique son aspect de gel légèrement collant. Par la suite, le premier traitement thermique permet d'atteindre une Tg de 20°C. Le polymère, à température ambiante, est dans son état vitreux rigide ce qui explique son aspect sec et non collant.

Nous avons démontré qu'il est possible de pré-polymériser photochimiquement puis de post-polymériser thermiquement notre formulation de référence pour obtenir un polymère avec un taux de conversion des fonctions réactives supérieur à 85 % et une Tg de plus de 100°C. Un traitement thermique à une température d'au moins 120°C est nécessaire pour atteindre de telles propriétés. Nous avons également constaté une augmentation du caractère collant de la formulation après la photopolymérisation, même si celui-ci n'a pas pu être quantifiée. La réticulation dual-cure de ce système époxyde - anhydride suit donc les attentes du cahier des charges. L'étape suivante consiste à étudier la polymérisation dual-cure de ce dernier en tant que matrice au sein d'un matériau composite.

B) Réaction de polymérisation photo-thermique de la matrice d'un composite

Cette deuxième partie a pour but de vérifier l'applicabilité de la pré-polymérisation photochimique suivie d'une post-polymérisation thermique du système époxyde - anhydride pour réticuler la matrice d'un composite. Pour y parvenir, un essai préliminaire a d'abord été mené pour mettre en place un protocole de fabrication et de caractérisation de matériaux renforcés par des tissus de carbone. Par la suite, une série de plaques composites dont les paramètres de fabrication ont été modifiés a été fabriquée pour étudier l'impact de ces changements sur les propriétés physico-chimiques et thermomécaniques des matériaux.

a) Protocole de fabrication des plaques composites

o *Tissus de carbone*

Un premier essai d'élaboration de composite est nécessaire pour mettre en place un protocole de mise en œuvre et de caractérisation. Pour fabriquer ce matériau, il est nécessaire de bien choisir le type de renfort à utiliser car il impacte directement les propriétés mécaniques. Dans le cadre du projet Light Tank centré sur l'enroulement filamentaire, ce sont des fibres de carbones unidirectionnelles qui sont utilisées. Néanmoins, à l'échelle du laboratoire, il est difficile de manipuler ces fibres car elles ont tendances à s'effilocher. Pour contourner ce problème, nous avons opté pour des fibres de carbones tissées avec une armure taffetas (204 g/m², 3K ; Référence : TEXINDUSTRIA™ CC202 de la marque Saati) qui offrent une meilleure tenue lors de la manipulation. Cette armure confère aux fibres des propriétés mécaniques orthotropes ce qui facilite par ailleurs la caractérisation mécanique. Le durcissement final du composite se fait compression thermique de plusieurs préimprégnés. Nous avons utilisé une presse thermostatée Carver 4120CE au format 180 x 250 mm. Les échantillons sont donc des matériaux composites rectangulaires plats.

○ *Polymérisation de la matrice*

Ils sont fabriqués avec 4 plis de tissus carbones découpés au format de la presse et imprégnés indépendamment au pinceau avec une formulation époxyde - anhydride. Le taux de renfort de chaque pli, mesuré par pesage, est à cette étape de 50 % $_{massique}$. Ces préimprégnés sont ensuite déposés sur un substrat et irradiés une fois sur chaque face de chaque pli avec une source lumineuse (Lampe Hg à arc ou LED 395nm) d'une irradiance de 2 W/cm². (Voir Annexe 3). Cette étape est réalisée grâce à un convoyeur réglé à une vitesse de 9,5 m/min. La dose lumineuse reçue après chaque passage est de 1,2 J/cm² pour la lampe Hg à arc et de 1 J/cm² pour la LED 395 nm. Pour ce premier essai, c'est la lampe Hg à arc qui est utilisée. La pré-polymérisation photochimique de la résine apporte une augmentation importante de l'adhésivité de chacune des faces des préimprégnés. Ces 4 préimprégnés sont ensuite empilés les uns sur les autres, puis un film démoulant à base de PET siliconé est appliqué sur les deux faces de cet arrangement pour faciliter son futur démoulage. Le tout est ensuite mis entre les plateaux de la presse thermostatée et pressé à 5 bars de pression pendant 60 minutes. La température de la presse est différente entre chaque échantillon. Cette étape correspond à la post-polymérisation thermique. Le premier composite obtenu est présenté sur la Figure 53.

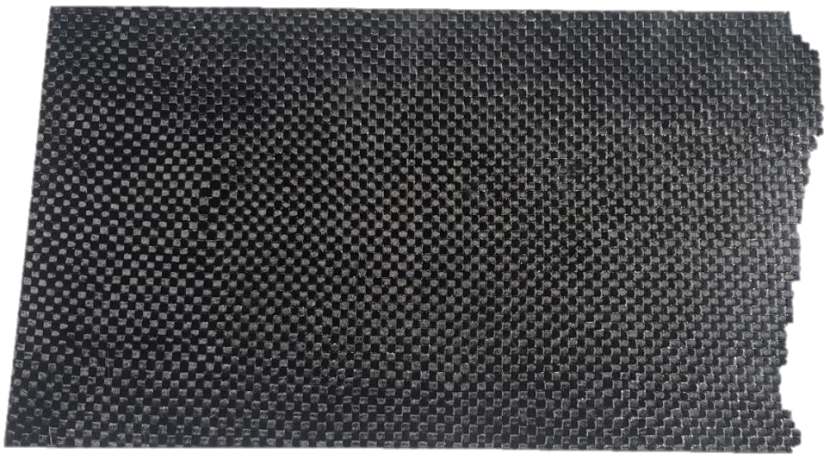


Figure 53 Photohgraphie d'un composite à matrice DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] renforcé par 4 plis de tissu carbone tafferas

Après pressage, le composite est une plaque de 1 mm d'épaisseur. Nous n'observons pas, à l'œil nu, de porosités de surface. Il se plie facilement sans craquer ni émettre de bruits de rupture.

b) Caractérisation des plaques composites

La caractérisation des plaques se déroule en trois étapes. La première consiste à ébarber la plaque sortie de la presse pour mesurer son taux de renfort massique.

La deuxième étape consiste à mesurer par ATR-FTIR le taux de conversion des fonctions réactives à la surface de l'échantillon.

Enfin, la troisième et dernière étape consiste couper les échantillons nécessaires pour étudier les propriétés thermomécaniques par DMA. Les résultats obtenus pour cette première plaque sont présentés dans la partie suivante.

- *Taux de renforts du composite*

Le taux de renfort massique est déterminé par la différence de masse des tissus de carbone et la masse totale du composite. Sachant que le grammage du tissu est de 204 g/m² et que le composite est composé de 4 plis, un simple calcul permet de déterminer le taux de renfort massique moyen :

$$Taux\ de\ renfort\ (\%_m) = \frac{surface\ \times grammage\ du\ tissu \times nombres\ de\ plis}{masse\ de\ la\ plaque\ composite} \times 100$$

Cette méthode nécessite de mesurer précisément la surface de notre composite. La longueur et la largeur de la plaque sont mesurées avec un double décimètre ayant une précision d'un demi-millimètre. La masse de la plaque est mesurée avec une balance dont la précision de mesure est de 0,01 g.

- *Taux de conversion surfacique des fonctions réactives de la matrice*

Le composite est étudié par spectroscopie infrarouge ATR-FTIR pour déterminer la conversion des fonctions anhydrides après pressage. La conversion des époxydes ne peut être quantifiée du fait de la trop faible intensité de la bande à 862 cm^{-1} après post-polymérisation thermique. Une série de 4 mesures est effectuée sur chaque face du composite. La Figure 54 illustre la disparition des bandes infrarouges (ATR-FTIR) des fonctions anhydrides surfaciques après polymérisation de la matrice du composite.

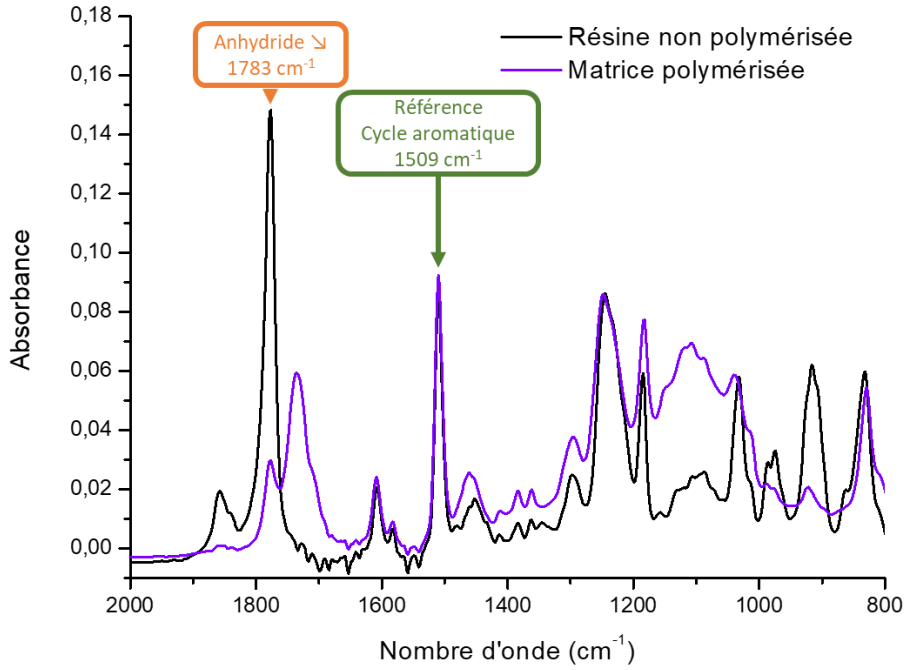


Figure 54 Évolution du spectre infrarouge d'un composite époxyde - anhydride après polymérisation de la matrice.
ATR-FTIR : Bande IR anhydride : 1783 cm^{-1} - Bande IR référence : cycle aromatique : 1509 cm^{-1}
Formulation : Araldite 1564 - MTHPA - BF_3BZA - DAI[PF_6^-] - ITX (100 - 50 - 3,1 - 2 - 1) parts massiques
Pré-polymérisation photochimique : LED 395 nm : 2 W/cm^2 - 1 J/cm^2
Post-polymérisation thermique : 160°C - 60 minutes - 5 bar

○ *Propriétés thermomécaniques du composite*

Les propriétés thermomécaniques du matériau sont obtenues par analyse DMA en mode Single cantilever. Les échantillons sont découpés en petits rectangles de dimensions 45 x 11 mm. L'analyse s'effectue avec une amplitude de déformation de 15 µm et une fréquence de 1 Hz. La rampe thermique s'étale de 0 à 250°C avec une vitesse de chauffe de 3°C/min. Pour obtenir des résultats fiables, les analyses sont répétées trois fois pour chaque plaque de composite.

Cette analyse nous permet de déterminer trois températures caractéristiques du passage de la matrice de son état caoutchouteux à son état vitreux. Ces valeurs sont relevées pour les évènements suivants :

- Module de conservation : G' (Mpa) : rupture de pente
- Module de perte : G'' (MPa) : maximum de la courbe
- Tangente Delta : maximum de la courbe

Les températures liées à ces changements de propriétés mécaniques du matériau sont du même ordre de grandeur que la Tg de la matrice. Ainsi, les trois températures relevées par les analyses DMA permettent de définir une gamme thermique de transition vitreuse du polymère.

La Figure 55 présente un exemple d'analyse par DMA d'un composite époxyde - anhydride.

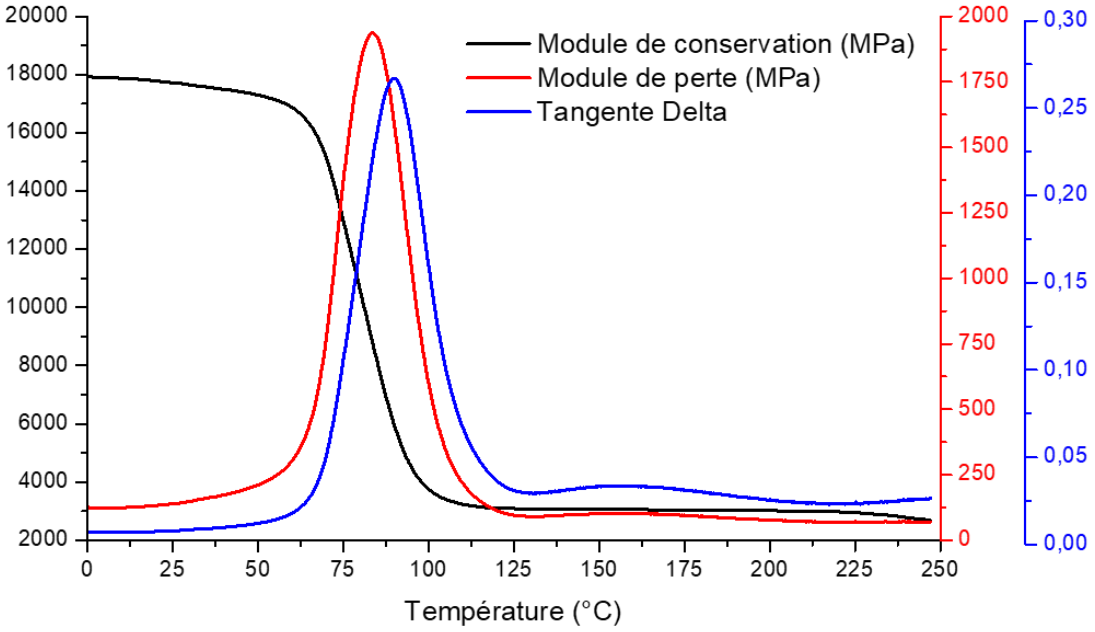


Figure 55 Analyse par DMA d'un composite époxyde - anhydride (Composite I)
Formulation : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques
Pré-polymérisation : Lampe Hg à arc (2 W/cm² - 1,2 J/cm²) ; Post-polymérisation : 120°C - 60 minutes - 5 bars
DMA mode single Cantilever - Amplitude : 15 µm - Fréquence : 1 Hz

L'essai préliminaire a passé avec succès toutes les étapes de fabrication et de caractérisation. Ces résultats sont présentés dans la prochaine partie. D'autres plaques composites avec une formulation ou des paramètres de mise œuvre différents ont été fabriquées afin d'étudier l'impact sur les propriétés des matériaux.

C) Influence des paramètres de mises en œuvre sur les propriétés des composites

Dix plaques composites sont fabriquées et caractérisées selon le protocole précédent. Chacune de ces plaques comporte des caractéristiques uniques (formulation, température de post-polymérisation, système photocatalytique, …) afin de déterminer leur impact respectif sur les propriétés finales du matériau. Chaque plaque est identifiée par un numéro à l'exception de la plaque de référence. Cette dernière est réalisée avec la formulation de référence de Magyar qui sert à produire des citernes : Araldite 1564 - Aradur 3486 - Aradur 3487 (100 - 8,5 - 25,5) parts massiques. Elle sert donc de point de comparaison par rapport aux autres composites. Elle n'a pas été pré-polymérisée photochimiquement et est post-polymérisée à 120°C, température maximale acceptée par le cahier des charges. L'essai préliminaire est quant à lui numéroté comme la plaque I.

La proportion de chaque réactif dans la formulation est exprimée en parts massiques. Les valeurs indiquées suivent l'ordre du tableau. Ainsi, par exemple, la formulation de la plaque V est composée de :

- 100 parts massiques d'Araldite 1564
- 50 parts massiques de MTHPA
- 2 parts massiques de BF_3MEA
- 2 parts massiques de DAI[PF_6^-]
- 1 part massique d'ITX

Les détails de fabrication de chaque plaque composite sont donnés dans le Tableau 14.

Tableau 14 Paramètres de fabrication des plaques composites
Caractéristiques de fabrication communes : 4 plis de carbone (180 x 250 mm) ; taux de renfort initial : 50 $\%_m$
Conditions de pressage communes : 60 minutes sous 5 bars de pression

Composite	Résine époxyde	Durcisseur	Amorceur thermique	Photoamorceur	Formulation Parts massiques	Irradiation sur chaque face de chaque pli	Température de pressage
Référence	Araldite 1564	Aradur 3486 Aradur 3487	/	/	100 8,5 - 25,5	/	120°C
I	DGEBA-SA	MTHPA	BF_3MEA	TAS[PF_6^-]	100 - 50 2 - 2	Lampe Hg à arc 2 W/cm² - 1,2J/cm²	120°C
II	DGEBA-SA	MTHPA	BF_3MEA	TAS[PF_6^-]	100 - 50 2 - 2	Lampe Hg à arc 2 W/cm² - 1,2J/cm²	160°C
III	Araldite 1564	MTHPA	BF_3MEA	TAS[PF_6^-]	100 - 50 2 - 2	Lampe Hg à arc 2 W/cm² - 1,2J/cm²	120°C
IV	Araldite 1564	MTHPA	BF_3MEA	DAI[PF_6^-] - ITX	100 - 50 2 - 2 - 1	LED 395 nm 2 W/cm² - 1 J/cm²	120°C
V	Araldite 1564	MTHPA	BF_3MEA	DAI[PF_6^-] - ITX	100 - 50 2 - 2 - 1	LED 395 nm 2 W/cm² - 1 J/cm²	160°C
VI	Araldite 1564	MTHPA	BF_3BZA	DAI[PF_6^-] - ITX	100 - 50 3,1 - 2 - 1	LED 395 nm 2 W/cm² - 1 J/cm²	120°C
VII	Araldite 1564	MTHPA	BF_3MEA	DAI[PF_6^-] - ITX	100 - 25 2 - 2 - 1	LED 395 nm 2 W/cm² - 1 J/cm²	120°C
VIII	Araldite 1564	MTHPA	BF_3BZA	DAI[PF_6^-] - ITX	100 - 50 3,1 - 2 - 1	LED 395 nm 2 W/cm² - 1 J/cm²	160°C
IX	Araldite 1564	MTHPA	BF_3BZA	DAI[PF_6^-] - ITX	100 - 50 3,1 - 2 - 1	LED 395 nm 2 W/cm² - 1 J/cm²	180°C

Ce tableau résume tous les paramètres de mise en œuvre des plaques composites.

La DGEBA-SA et l'Araldite 1564 sont les deux résines époxydes employées pour fabriquer ces composites. Elles présentent la même concentration en fonctions réactives (EEW identiques), ce qui fait qu'elles peuvent être interchangées 1 pour 1 sans impacter le nombre de fonctions époxydes de la formulation.

Ce raisonnement n'est cependant pas le même pour les amorceurs thermiques. En effet, BF_3MEA et BF_3BZA présentent des masses molaires différentes : respectivement 113 $g.mol^{-1}$ et 175 $g.mol^{-1}$. Leur proportion dans la formulation est donc adaptée pour avoir le même nombre de molécules : 0,18 mmol par gramme de résine.

L'irradiance indiquée dans le tableau correspond à la puissance lumineuse qu'a reçue une face d'un pli. Avec 4 plis irradiés sur chaque face, la pré-polymérisation photochimique d'une plaque composite nécessite 8 passages sous le convoyeur. Enfin, même si les températures de pressage du stratifié sont variables, la durée de cette opération est toujours de 60 minutes.

Chaque plaque est caractérisée par la mesure du taux de renforts, la conversion surfacique des anhydrides et les propriétés thermomécaniques grâce aux protocoles précédemment détaillés.

a) Taux de renforts

Le taux de renfort massique de chaque plaque composite est mesuré selon la méthode présentée dans la partie précédente. Avant pressage, tous les échantillons présentent un taux de renforts de 50 $\%_m$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15 Taux de renforts massiques des plaques composites

Taux de renfort ($\%_m$)	Référence	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Imprégnation	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Composite	68	56	52	53	57	54	54	51	54	55

Pour tous les échantillons, le taux de renfort massique augmente entre l'étape d'imprégnation et le matériau final. Ce comportement s'explique par la perte de résine durant les étapes de pré-polymérisation (de la résine polymérisée reste collée au substrat) et de post-polymérisation (écoulement de la résine hors de la presse). Cette dernière étape concentre la majorité de la perte car le fluage de la résine est facilité par la chaleur et la pression. Néanmoins, à l'exception de la plaque de référence, la perte de résine est relativement faible et est surtout du même ordre de grandeur d'une plaque à l'autre : entre 1 $\%_m$ et 7 $\%_m$. Ceci démontre que ce protocole de mise en forme des matériaux est reproductible bien que les formulations soient différentes. La plaque de référence présente un taux de renfort de 68 $\%_m$. Cette valeur, bien supérieure à celles des plaques de composite époxyde - anhydride, s'explique par la plus grande fluidité de la résine de référence, ce qui accentue le fluage lors de l'étape de pressage du composite.

b) Taux de conversion surfaciques des fonctions anhydride (ATR-FTIR)

Les deux faces d'un composite sont différenciées sous le terme de face A et face B. Si les valeurs moyennes des taux de conversion sont similaires entre la face A et la face B, cela démontre que la polymérisation des anhydrides est uniforme sur les deux faces de notre composite. Au contraire, des valeurs différentes pour une même plaque indiquent que le composite n'est pas homogène. Les faces A et B ne sont pas forcément les mêmes entre les différentes plaques. Cette numérotation permet simplement de s'assurer que la conversion est identique sur les deux faces d'un même composite. En utilisant la méthode d'analyse ATR-FTIR précédemment décrite, nous obtenons les taux de conversion surfaciques des fonctions anhydride dans le Tableau 16. Ce tableau ne comprend pas de mesure pour la plaque de référence car celle-ci ne comporte pas de fonctions anhydrides dans sa formulation.

Tableau 16 Taux de conversion surfacique des fonctions anhydride (ATR-FTIR)
ATR-FTIR : Bande IR anhydride : 1783 cm^{-1} - Bande IR référence : cycle aromatique : 1509 cm^{-1}

Taux de conversion des anhydrides surfacique (%)	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Face A	98 ± 1	97 ± 0	64 ± 2	59 ± 3	92 ± 0	33 ± 6	60 ± 5	86 ± 1	92 ± 1
Face B	98 ± 0	96 ± 1	65 ± 4	66 ± 2	89 ± 2	27 ± 12	63 ± 8	88 ± 2	94 ± 0
Moyenne	98 ± 1	96 ± 1	65 ± 3	62 ± 4	91 ± 2	30 ± 10	62 ± 6	87 ± 1	93 ± 1

En conclusion, le taux de conversion des fonctions anhydrides est uniforme entre les deux faces d'une même plaque. La pré-polymérisation photochimique du préimprégné et la post-polymérisation thermique du stratifié sont donc bien uniformes pour chaque composite. Cet aspect, combiné avec l'uniformité des taux de renforts permet de conclure que le protocole de fabrication des composites est reproductible à l'échelle du laboratoire.

Un autre point notable est la grande différence de conversion des fonctions anhydrides entre les plaques. La plupart des composites présentant les taux de conversions les plus élevés sont pressés à 160°C ou plus (II - V - VIII - IX). Le lien entre la température de post-polymérisation et le taux de conversion des anhydrides a déjà été mis en avant dans la partie précédente. Il a été montré qu'une post-polymérisation à 120°C était suffisante pour obtenir une conversion supérieure à 85 % pour la formulation de référence. Ce résultat se confirme également avec les composites mis en œuvre avec cette formulation de référence : la plaque I, post-polymérisée à 120°C, présente une conversion similaire à la plaque II, post-polymérisée à 160°C. Ainsi, pour cette formulation, une post-polymérisation à 120°C est suffisante pour convertir la majorité des fonctions anhydrides. A l'inverse, les plaques IV et V fabriquées avec une formulation identique et post-polymérisées respectivement à 120°C et 160°C, présentent une différence de taux de conversion de plus de 29 %. Pour cette formulation, une post-polymérisation supérieure à 120°C est donc nécessaire pour convertir la majorité des anhydrides. Cette observation se vérifie également pour les plaques VI, VIII et IX. La température de post-polymérisation est donc un paramètre clé de la mise en œuvre des composites, notamment pour obtenir le taux de conversion des anhydrides le plus élevé possible.

Enfin, la plaque I utilisant de la DGEBA-SA affiche un taux de conversion plus élevé que la plaque III utilisant de l'Araldite 1564. Même si ces résines présentent le même nombre de fonctions époxydes, leur structure et leur composition ont un impact sur la polymérisation des anhydrides.

c) Propriétés thermomécaniques

Pour ces analyses, les plaques sont regroupées pour mettre en évidence l'influence de l'un des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés thermomécanique des matériaux. Elles sont toujours comparées à la plaque de référence pour déterminer quels changements de protocole apportent, ou non, un bénéfice aux propriétés thermomécaniques.

○ *Type de résine époxyde*

La Figure 56 présente les propriétés thermomécaniques des plaques composites dont la nature de la résine époxyde est différente.

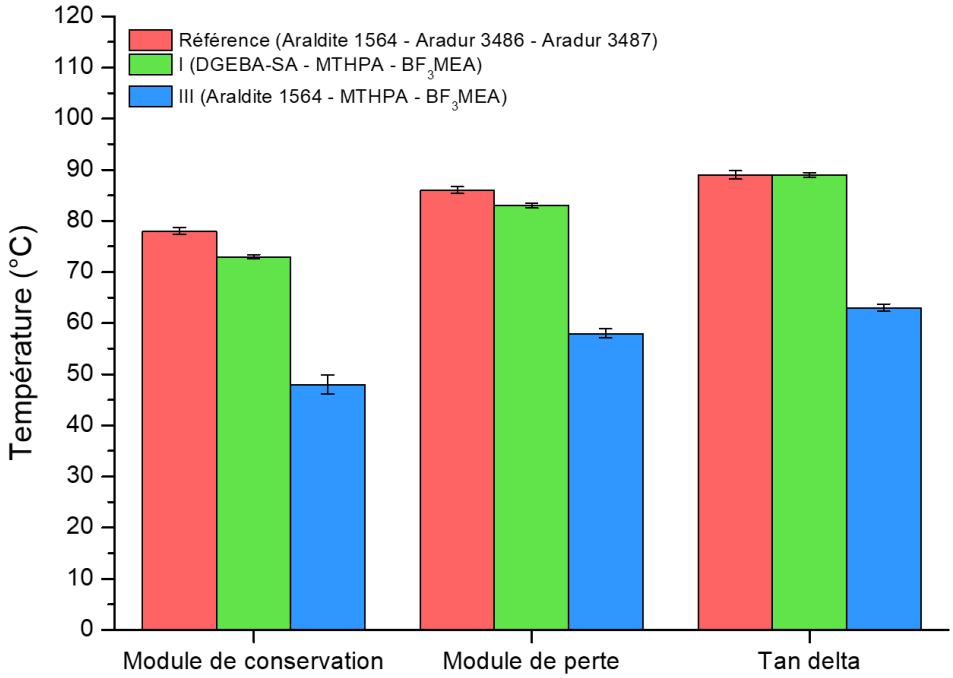


Figure 56 Influence de la nature de la résine époxyde sur les propriétés thermomécaniques des composites.
Formulation de référence : Araldite 1564 - Aradur 3486 - Aradur 3487 (100 - 8,5 - 25,5) parts massiques
*Formulation époxyde - anhydride : **Résine époxyde** - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques*
***Résine époxyde** : Plaque I : DGEBA-SA ; Référence & Plaque III : Araldite 1564*
Pré-polymérisation : Lampe Hg à arc (2 W/cm² - 1,2 J/cm²) ; Post-polymérisation : 120°C - 60 minutes - 5 bars
DMA mode single Cantilever - Amplitude : 15 µm - Fréquence : 1 Hz

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 17.

Tableau 17 Influence de la nature de la résine époxyde sur les propriétés thermomécaniques des composites.
Formulation de référence : Araldite 1564 - Aradur 3486 - Aradur 3487 (100 - 8,5 - 25,5) parts massiques
*Formulation époxyde - anhydride : **Résine époxyde** - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques*
***Résine époxyde** : Plaque I : DGEBA-SA ; Référence & Plaque III : Araldite 1564*
Pré-polymérisation : Lampe Hg à arc (2 W/cm² - 1,2 J/cm²) ; Post-polymérisation : 120°C - 60 minutes - 5 bars
DMA mode single Cantilever - Amplitude : 15 µm - Fréquence : 1 Hz

Composite	Température à la rupture de pente du module de conservation (°C)	Température au maximum du module de perte (°C)	Température au maximum de tangente delta (°C)
Référence	78 ± 0,7	86 ± 0,7	89 ± 0,8
I	73 ± 0	83 ± 0	89 ± 0,6
III	48 ± 1,8	58 ± 0,9	63 ± 0,7

Dans des conditions de pré-polymérisation et post-polymérisation identiques, le composite à base de DGEBA-SA présente des propriétés thermomécaniques bien supérieures à la plaque obtenue avec de l'Araldite 1564. Cet écart est en accord avec les observations précédente du taux de conversion des fonctions anhydrides des plaques. Les anhydrides de l'échantillon I sont bien mieux convertis que ceux de l'échantillon III, avec respectivement 98 % et 65 % de taux de

conversion. La Tg du matériau étant liée à cette propriété, il est normal de retrouver cet écart en DMA. Cette différence est liée à la composition des résines, notamment à cause de la présence du diluent réactif BDE dans l'Araldite 1564.

Bien qu'étant la plus intéressante des deux composites époxyde - anhydride, la plaque I présente des propriétés thermomécaniques légèrement inférieures à la plaque de référence. Cette formulation, avec ce protocole de mise en œuvre, n'est donc pas assez performante pour remplacer le système époxyde - amine.

- *Rapport massique époxyde - anhydride*

La Figure 57 présente les propriétés thermomécaniques des plaques de composite pour un rapport massique époxyde - anhydride variable.

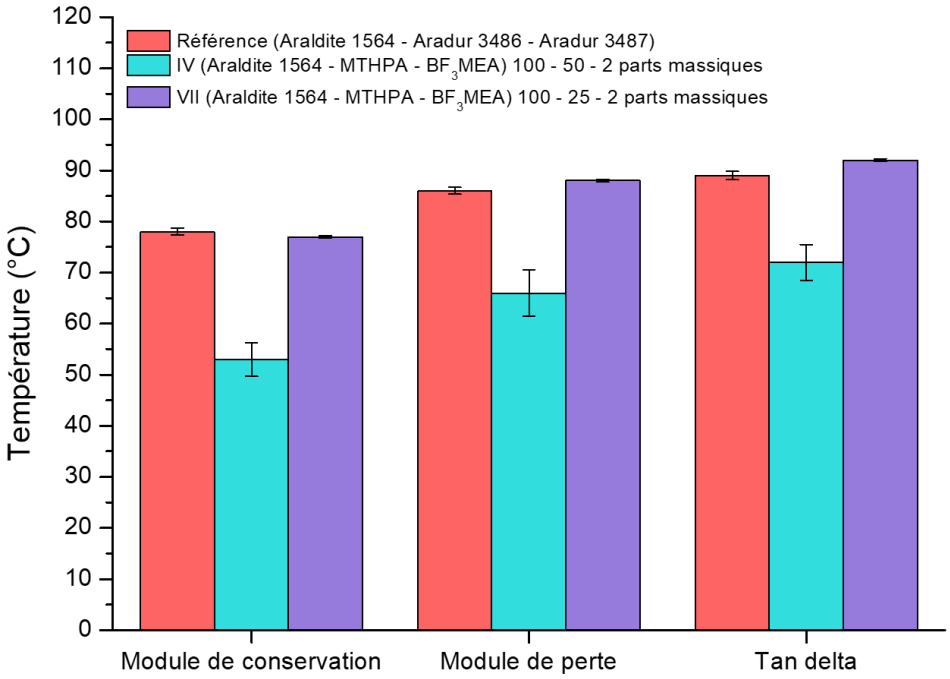


Figure 57 Influence de la proportion de MTHPA sur les propriétés thermomécaniques des composites
Formulation de référence : Araldite 1564 - Aradur 3486 - Aradur 3487 (100 - 8,5 - 25,5) parts massiques
Formulation époxyde - anhydride : Araldite 1564 - MTHPA - BF_3MEA - DAI[PF_6^-] - ITX (100 - XX - 2 - 2 - 1) parts massiques.
Parts massiques MTHPA : Plaque IV : 50 ; Plaque VII : 25
Pré-polymérisation : LED 395 nm (2 W/cm² - 1 J/cm²) ; Post-polymérisation : 120°C - 60 minutes - 5 bars
DMA mode single Cantilever - Amplitude : 15 µm - Fréquence : 1 Hz

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 18.

Tableau 18 Influence de la proportion de MTHPA sur les propriétés thermomécaniques des composites
Formulation de référence : Araldite 1564 - Aradur 3486 - Aradur 3487 (100 - 8,5 - 25,5) parts massiques
Formulation époxyde - anhydride : Araldite 1564 - MTHPA - BF_3MEA - DAI[PF_6^-] - ITX (100 - XX - 2 - 2 - 1) parts massiques.
Parts massiques MTHPA : Plaque IV : 50 ; Plaque VII : 25
Pré-polymérisation : LED 395 nm (2 W/cm² - 1 J/cm²) ; Post-polymérisation : 120°C - 60 minutes - 5 bars
DMA mode single Cantilever - Amplitude : 15 µm - Fréquence : 1 Hz

Composite	Température à la rupture de pente du module de conservation (°C)	Température au maximum du module de perte (°C)	Température au maximum de tangente delta (°C)
Référence	78 ± 0,7	86 ± 0,7	89 ± 0,8
IV	52 ± 4,8	70 ± 4,3	75 ± 3,2
VII	77 ± 0,2	88 ± 0,3	92 ± 0,3

Avec des conditions de pré-polymérisations et post-polymérisations identiques, la réduction de la proportion d'anhydrides dans la formulation confère au composite VII des propriétés thermomécaniques plus élevées que celles du composite IV. Ce comportement est cohérent avec les résultats présentés auparavant sur la Figure 30 qui mettent en évidence un maximum de la Tg du polymère avec un rapport époxyde - anhydride de 100 - 25. Cette formulation a cependant été écartée à cause de sa trop grande viscosité car la mise en œuvre du composite VII s'est avérée difficile.

De plus, malgré des propriétés thermomécaniques significativement meilleures que le composite IV, la plaque VII ne surpasse pas le composite de référence.

- *Température de post-polymérisation*

La Figure 58 présente les propriétés thermomécaniques des plaques de composite époxyde - anhydride ayant été mises en œuvre à des températures de post-polymérisation variables.

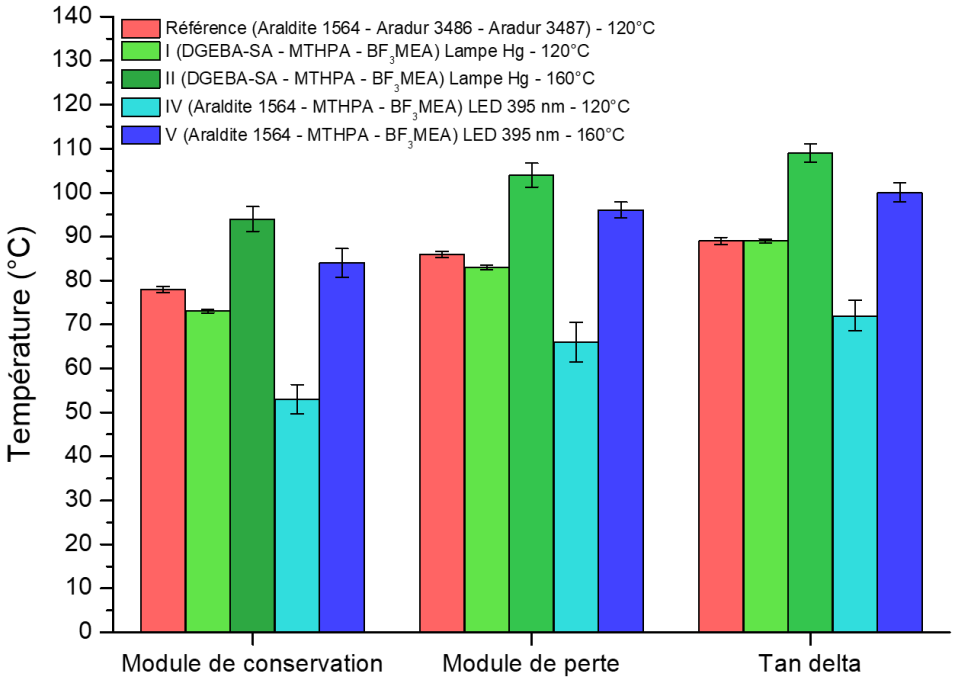


Figure 58 Influence de la température de pressage sur les propriétés thermomécaniques des composites
Formulation de référence : Araldite 1564 - Aradur 3486 - Aradur 3487 (100 - 8,5 - 25,5) parts massiques
Formulation Plaque I et II : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques.
Formulation Plaque IV et V : Araldite 1564 - MTHPA - BF_3MEA - DAI[PF_6^-] - ITX (100 - 50 - 2 - 2 - 1) parts massiques.
Pré-polymérisation : LED 395 nm (2 W/cm² - 1 J/cm²)
Post-polymérisation : plaque I et IV : 120°C ; plaque II et V : 160°C ; 60 minutes - 5 bars
DMA mode single Cantilever - Amplitude : 15 µm - Fréquence : 1 Hz

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 19.

Tableau 19 Influence de la température de pressage sur les propriétés thermomécaniques des composites
Formulation de référence : Araldite 1564 - Aradur 3486 - Aradur 3487 (100 - 8,5 - 25,5) parts massiques
Formulation Plaque I et II : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques.
Formulation Plaque IV et V : Araldite 1564 - MTHPA - BF_3MEA - DAI[PF_6^-] - ITX (100 - 50 - 2 - 2 - 1) parts massiques.
Pré-polymérisation : LED 395 nm (2 W/cm² - 1 J/cm²)
Post-polymérisation : plaque I et IV : 120°C ; plaque II et V : 160°C ; 60 minutes - 5 bars
DMA mode single Cantilever - Amplitude : 15 µm - Fréquence : 1 Hz

Composite	Température à la rupture de pente du module de conservation (°C)	Température au maximum du module de perte (°C)	Température au maximum de tangente delta (°C)
Référence	78 ± 0,7	86 ± 0,7	89 ± 0,8
I	73 ± 0	83 ± 0	89 ± 0,6
II	95 ± 1,5	105 ± 1	110 ± 0,6
IV	52 ± 4,8	70 ± 4,3	75 ± 3,2
V	84 ± 3,3	96 ± 1,8	100 ± 2,2

Avec des conditions de pré-polymérisation identiques mais des températures de post-polymérisations différentes, les plaques composites présentent d'importantes différences de propriétés thermomécaniques. La température de post-polymérisation joue donc un rôle clé dans la réticulation du stratifié. Les échantillons post-polymérisés à 160°C présentent de bien meilleures propriétés que ceux post-polymérisés à 120°C. Ces résultats suivent la même évolution que les mesures du taux de conversion des anhydrides. En effet, les composites post-polymérisés à haute

température (≥ 160°C) présentent à la fois de fort taux de conversion des anhydrides (≥ 85 %) et des propriétés thermomécaniques supérieures à celles des composites post-polymérisés à 120°C.

Néanmoins, un échantillon sort du lot : la plaque I. En effet, son taux de conversion des anhydrides est similaire à la plaque II, cependant ses propriétés thermomécaniques sont bien inférieures à cette dernière. Ainsi, le taux de conversion ne peut pas être directement lié aux propriétés thermomécaniques d'une plaque.

Les plaques II et V présentent des propriétés thermomécaniques supérieures à la plaque de référence. Par contre, leur température de post-polymérisation de 160°C est difficilement conciliable avec le cahier des charges du projet Light Tank.

○ *Structure du complexe BF_3 - Amine*

La Figure 59 présente les propriétés thermomécaniques des plaques de composites époxyde - anhydride dont la post-polymérisation est amorcée avec des complexes BF_3 - Amine différents.

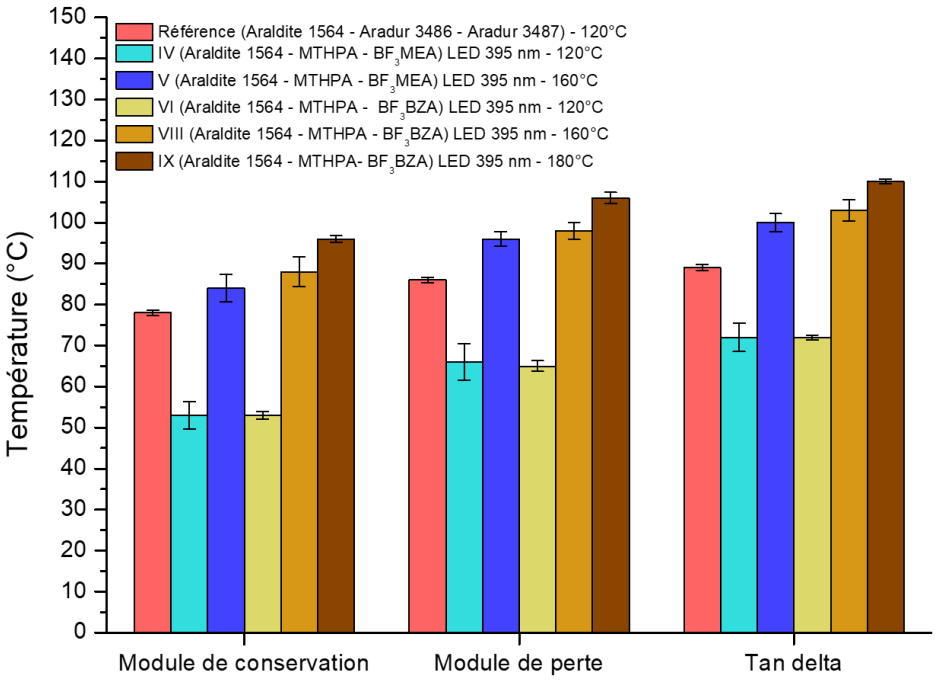


Figure 59 Influence de la nature de l'amorceur thermique sur les propriétés thermomécaniques des composites
Formulation de référence : Araldite 1564 - Aradur 3486 - Aradur 3487 (100 - 8,5 - 25,5) parts massiques
Formulation Plaque IV et V : Araldite 1564 - MTHPA - BF_3MEA - DAI[PF_6^-] - ITX (100 - 50 - 2 - 2 - 1) parts massiques.
Formulation Plaque VI, VIII et IX : Araldite 1564 - MTHPA - BF_3BZA - DAI[PF_6^-] - ITX (100 - 50 - 3,1 - 2 - 1) parts massiques.
Pré-polymérisation : LED 395 nm (2 W/cm² - 1 J/cm²)
Post-polymérisation : plaque VI et VI : 120°C ; plaque V et VIII : 160°C ; Plaque IX : 180°C ; 120°C - 60 minutes - 5 bars
DMA mode single Cantilever - Amplitude : 15 µm - Fréquence : 1 Hz

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 20.

Tableau 20 Influence de la nature de l'amorceur thermique sur les propriétés thermomécaniques des composites
Formulation de référence : Araldite 1564 - Aradur 3486 - Aradur 3487 (100 - 8,5 - 25,5) parts massiques
Formulation Plaque IV et V : Araldite 1564 - MTHPA - BF_3MEA - DAI[PF_6^-] - ITX (100 - 50 - 2 - 2 - 1) parts massiques.
Formulation Plaque VI, VIII et IX : Araldite 1564 - MTHPA - BF_3BZA - DAI[PF_6^-] - ITX (100 - 50 - 3,1 - 2 - 1) parts massiques.
Pré-polymérisation : LED 395 nm (2 W/cm² - 1 J/cm²)
Post-polymérisation : plaque VI et VI : 120°C ; plaque V et VIII : 160°C ; Plaque IX : 180°C ; 120°C - 60 minutes - 5 bars
DMA mode single Cantilever - Amplitude : 15 µm - Fréquence : 1 Hz

Composite	Température à la rupture de pente du module de conservation (°C)	Température au maximum du module de perte (°C)	Température au maximum de tangente delta (°C)
Référence	78 ± 0,7	86 ± 0,7	89 ± 0,8
IV	52 ± 4,8	70 ± 4,3	75 ± 3,2
V	84 ± 3,3	96 ± 1,8	100 ± 2,2
VI	53 ± 0,9	65 ± 1,3	72 ± 0,6
VIII	88 ± 3,6	98 ± 2,1	103 ± 2,6
IX	96 ± 0,8	106 ± 1,4	110 ± 0,6

Avec des conditions de pré-polymérisation et post-polymérisations identique mais des complexes BF_3 - Amine différents, les propriétés thermomécaniques des composites restent proches. Contrairement à ce qui avait pu être mis en avant par les analyses DSC (voir Tableau 7), dans le cas des composites, il n'y pas de démarcation claire entre BF_3MEA et BF_3BZA. Les propriétés thermomécaniques sont quasi-identiques entre les plaques IV - VI et V - VIII.

De plus, dans la même logique que les résultats précédents, la température de post-polymérisation la plus élevée permet d'atteindre les propriétés thermomécaniques les plus importantes. Ainsi, qu'importe la structure de l'amorceur BF_3 - Amine, avec une post-polymérisation à 120°C, ces composites restent moins performants que la plaque de référence.

- *Interprétations des résultats*

La fabrication des composites avec une matrice époxyde - anhydride s'est révélé simple à mettre en place au laboratoire. Le protocole de mise en œuvre s'est avéré reproductible, permettant de fabriquer des composites avec des taux de renforts massiques stables entre les différentes plaques. L'avancement de la réaction de polymérisation a été estimé par la mesure du taux de conversion surfacique des anhydrides et a permis de mettre en évidence qu'une température de post-polymérisation d'au moins 160°C était, dans la plupart des cas, nécessaire pour faire réagir plus de 85 % des monomères. Cette température de post-polymérisation a également un effet sur les propriétés thermomécaniques des composites. Aucun des composites mis en œuvre à 120°C ne s'est avéré meilleur que la plaque de référence. A l'inverse, avec une post-polymérisation à 160°C, tous les échantillons présentent des propriétés thermomécaniques

plus élevées que le composite de référence. Dans une moindre mesure, la nature de la résine époxyde et la proportion des anhydrides de la formulation ont également une influence sur les caractéristiques du matériau. Enfin, la pré-polymérisation photochimique a permis d'améliorer l'adhérence des tissus de carbone entre eux. Cette augmentation de pégosité a été observée en touchant les pré-imprégnées même si cette dernière n'a pu être quantifiée.

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le but de cette thèse est de développer une résine époxyde pouvant être utilisée en tant que matrice organique dans un matériau composite réalisé par enroulement filamentaire. Les propriétés physico-chimiques de la résine doivent correspondre au cahier des charges du projet présenté dans l'introduction. L'un des paramètres clé est la température de transition vitreuse minimale du polymère. Initialement fixée à 85°C, elle a par la suite été relevée à 115°C par Magyar pour respecter certaines contraintes techniques. De plus, cette résine époxyde doit être photopolymérisable pour améliorer l'adhésion des tissus lors de l'étape de dépose. L'une des approches retenues pour formuler cette résine est de durcir la résine époxyde avec un durcisseur de type anhydride. Ces molécules sont un type de durcisseur grandement employé dans le domaine industriel pour réaliser des composites par enroulement filamentaire.

Pour débuter cette étude, une résine et un durcisseur de référence ont été sélectionnés parmi divers monomères commerciaux. Le choix s'est porté sur le couple DGEBA-SA - MTHPA qui présente des propriétés physico-chimiques adaptées à notre cahier des charges. Ce mélange époxyde - anhydride offre l'avantage d'être particulièrement stable à température ambiante. Néanmoins, avec l'ajout d'un catalyseur adapté, il est possible de réticuler thermiquement cette formulation. Les catalyseurs acides ont été étudiés car ils permettent de conserver la stabilité thermique du mélange et sont compatibles avec la photopolymérisation cationique.

Parmi ceux étudiés, les complexes de type BF_3 - Amine présentent les caractéristiques de réactivité les plus adaptées à notre cahier des charges. Une étude plus poussée a été menée sur une gamme commerciale de ces complexes et a permis de mettre en lumière le rôle de l'amine dans les conditions de durcissement de la formulation. Au terme de cette étude, deux complexes dont la réactivité étaient compatibles avec notre cahier des charges ont été retenus : BF_3MEA et BF_3BZA.

Pour correspondre aux attentes du projet Light Tank, le système époxyde - anhydride doit également pouvoir être réticulé par voie photochimique. Notre étude a démontré qu'il était possible d'utiliser des photoamorceurs cationiques pour photopolymériser ce type de formulation.

Les sels d'oniums se sont révélés particulièrement efficaces. L'étude a permis de mettre en évidence l'ouverture des cycles époxydes et anhydrides et l'apparition de liaisons éthers et esters au sein d'un réseau polymère tridimensionnel. Pour être employé dans le cadre industriel, le photoamorceur est sensibilisé avec de l'ITX pour être réactif sous la longueur d'onde d'une LED 395 nm. Ces photoamorceurs sont de plus compatibles avec la polymérisation thermique du système par les complexes BF_3 - Amine. Nous avons démontré qu'il est possible de polymériser le système époxyde - anhydride par voie photochimique ou par voie thermique.

Par la suite, ces deux méthodes de polymérisation utilisées l'une après l'autre ont permis de réaliser des composites époxydes - anhydrides renforcés par des tissus de carbone. N'étant pas équipé d'une installation d'enroulement filamentaire au laboratoire, un protocole de pré-polymérisation photochimique puis de post-polymérisation thermique sous presse a été créé et validé avec succès. Suite à cela, une série de matériaux composites a été fabriquée et caractérisée afin de mettre en évidence les paramètres influençant les caractéristiques des composites, et en particulier leurs propriétés thermomécaniques. L'un des facteurs récurrents impactant le plus les matériaux est la température de post-polymérisation. Une température d'au moins 160°C est nécessaire pour polymériser efficacement les monomères et atteindre des propriétés thermomécaniques supérieures à celles du composite utilisant la formulation époxyde - amine de référence.

À travers toute cette étude, la technologie époxyde - anhydride a démontré un potentiel intéressant en tant que matrice pour matériaux composites dans le projet Light Tank. La combinaison d'une pré-polymérisation photochimique pour augmenter l'adhésion des tissus de carbone et d'une post-polymérisation thermique à haute température pour obtenir des propriétés thermomécaniques intéressantes font de cette technologie une approche pertinente pour la réalisation de composite. Elle s'inscrit pleinement dans la catégorie des systèmes dual-cure photo-thermique.

Bien que prometteuse, cette technologie s'est néanmoins heurtée à différents problèmes scientifiques et techniques. Ainsi, les nombreux complexes BF_3 - Amine commerciaux se sont révélés, pour la plupart, très peu efficaces pour réticuler une formulation époxyde - anhydride. Les deux complexes ayant été retenus pour l'étude, BF_3MEA et BF_3BZA, présentent des propriétés d'amorçage équivalentes. Dans le cadre du cahier des charges (température maximale de post-polymérisation = 120°C), ils n'ont pas permis d'obtenir des composites aux propriétés supérieures au composite de référence. Concernant la résine époxyde, la DGEBA-SA permet d'atteindre les propriétés les plus élevées. Elle présente néanmoins l'inconvénient d'être

extrêmement visqueuse. Son remplacement par une résine plus fluide comme l'Araldite 1564 a permis de réduire la viscosité de la formulation, sans toutefois atteindre les mêmes performances.

Concernant les aspects techniques, plusieurs sont également problématiques. L'ajout d'anhydrides dans une résine époxyde contribue à faire chuter la température d'amorçage thermique de la polymérisation. De plus, l'évolution du cahier des charges, avec notamment une augmentation de la Tg minimale de 85°C à 115°C, a fortement réduit la marge de manœuvre de cette technologie. De ce fait, la technologie époxyde - anhydride n'a pas été retenue dans le cadre du projet Light Tank.

Les faibles propriétés thermomécaniques des composites sont un frein au développement de cette technologie. Une des voies d'études possibles pour lever ce verrou serait d'utiliser des dianhydrides. De telles molécules augmenteraient la densité de réticulation du réseau polymère, et donc potentiellement augmenteraient sa température de transition vitreuse. De plus, la nature du mécanisme de polymérisation époxyde – anhydride catalysé par voie acide devrait être étudiée en détail pour comprendre la réactivité du système, et notamment la différence de réactivité entre époxydes et anhydrides. À cet effet, il serait intéressant de déterminer et quantifier précisément la polymérisation entre époxyde et anhydride par rapport à l'homopolymérisation des époxydes.

Chapitre III

Photopolymérisation cationique de résines époxydes : réaction en deux étapes et front de polymérisation thermique photoinduit

Table des matières

TECHNOLOGIE ÉPOXYDE - TPP 127

I. FORMULATION DE LA RÉSINE ÉPOXYDE - TPP 127

A) POLYMÉRISATION D'UNE RÉSINE ÉPOXYDE AVEC UN SEL DE PYRYLIUM 127

B) FORMULATION D'UN SYSTÈME ÉPOXYDE - TPP PHOTOPOLYMÉRISABLE 131

II. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSITES ÉPOXYDE - TPP 133

A) RÉACTIVITÉ PHOTO-THERMIQUE D'UNE RÉSINE ÉPOXYDE - TPP 133

a) Réactivité photochimique 133

b) Réactivité thermique 134

B) CARACTÉRISATION DE LA MATRICE ÉPOXYDE - TPP D'UN COMPOSITE 136

a) Propriétés thermomécaniques 137

b) Propriétés d'adhérence 140

C) UTILISATION DE LA TECHNOLOGIE ÉPOXYDE - TPP À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE 143

a) Analyses thermomécaniques du composite époxyde - TPP fabriqué par enroulement filamentaire 143

b) Adhérence des mèches de carbone imprégnées de la formulation époxyde - TPP après pré-polymérisation photochimique 147

III. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 149

TECHNOLOGIE SULFONIUM DUAL-CURE 151

I. FORMULATION D'UN SYSTÈME SULFONIUM DUAL-CURE 151

A) FRONT DE POLYMÉRISATION THERMIQUE : GÉNÉRALITÉS 151

B) DÉVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU SYSTÈME DUAL-CURE 152

II. POLYMÉRISATION DU SYSTÈME SULFONIUM DUAL-CURE 156

A) RÉACTION DE PHOTOPOLYMÉRISATION DE LA RÉSINE ÉPOXYDE 156

a) Amorçage de la réaction de polymérisation par voie photochimique 156

b) Dégagement de chaleur induit par la réaction de photopolymérisation 158

B) RÉACTION DE POLYMÉRISATION THERMIQUE DE LA RÉSINE ÉPOXYDE 161

a) Réactivité thermique des sels de sulfonium thermiques 161

b) Stabilité thermique des sels de sulfonium thermiques 162

C) RÉACTION DE POLYMÉRISATION THERMIQUE PHOTOINDUITE DE LA RÉSINE ÉPOXYDE 163

III. FABRICATION ET CARACTÉRISATION D'UN PHOTOCOMPOSITE 167

A) POLYMÉRISATION THERMIQUE PHOTOINDUITE EN MILIEU CHARGÉ 167

B) ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'UN PHOTOCOMPOSITE 168

a) Photopolymérisation d'un matériau composite opaque 168

b) Caractérisations thermomécaniques d'un photocomposite 171

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 174

La technologie époxyde - anhydride permet de polymériser un composite époxyde - fibres de carbone en deux étapes : pré-polymérisation photochimique puis post-polymérisation thermique. Bien que présentant un intérêt certain, cette formulation n'a pas été en mesure de remplir les attentes du cahier des charges du projet Light Tank, notamment à cause de la faible température de transition vitreuse du polymère. Néanmoins, le procédé de polymérisation en deux étapes a démontré un fort potentiel pour le procédé d'enroulement filamentaire.

Ce chapitre est divisé en deux parties, chacune d'entre elles présente une technologie de polymérisation de résine époxyde ne nécessitant de pas durcisseur. Elles utilisent toutes les deux des réactions de photopolymérisation cationique pour faire réagir la matrice du composite. Cependant, leurs stratégies de réticulation sont totalement différentes. Le but de ce chapitre est d'utiliser ces technologies pour pouvoir fabriquer des composites renforcés par des fibres de carbone.

Dans la première partie de ce chapitre, une nouvelle technologie adaptée à la mise en œuvre en deux étapes est étudiée. Celle-ci se sert d'un amorceur de type pyrylium pour réticuler une résine époxyde par voie photochimique et thermique. Le développement de cette approche est issu de précédentes études menées au sein du laboratoire pour des applications bien éloignées de l'enroulement filamentaire.

Dans la seconde partie du chapitre, la réticulation d'une résine époxyde via un front de polymérisation thermique photoinduit est étudiée. Le système que nous avons développé pour amorcer cette réaction utilise deux sels de sulfonium : l'un comme photoamorceur et l'autre comme amorceur thermique latent. La combinaison de ces molécules permet de fabriquer, en une seule étape, des composites opaques.

TECHNOLOGIE ÉPOXYDE - TPP

I. FORMULATION DE LA RÉSINE ÉPOXYDE - TPP

A) Polymérisation d'une résine époxyde avec un sel de pyrylium

Cette première technologie consiste à réticuler une résine époxyde via un mécanisme de polymérisation dual-cure photo-thermique amorcé par un sel de tétrafluoroborate de triphenylpyrylium (TPP). Cette molécule, présentée sur la Figure 60, possède la particularité d'amorcer la polymérisation cationique d'une résine époxyde cycloaliphatique par voies photochimique et thermique.[43,44,61,62]

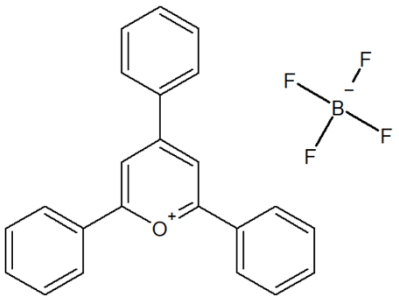


Figure 60 Structure chimique du tétrafluoroborate de triphenylpyrylium (TPP)

Ce dernier fait partie de la famille des sels de pyrylium, couramment utilisés pour sensibiliser des réactions photochimiques de transfert d'électron.[113–115] Ainsi, ce seul et unique amorceur permet de photopolymériser et / ou de polymériser thermiquement la résine.

Le TPP est capable de photopolymériser une résine époxyde en générant un acide lorsqu'il est irradié par de la lumière visible. Son spectre d'absorption lumineuse s'étend jusqu'à une longueur d'onde de 450 nm (voir spectre du TPP en Annexe 4). Par ailleurs, au-delà d'une certaine température, ce sel se décompose pour libérer un acide également capable de polymériser les fonctions époxydes. Ces deux mécanismes d'amorçage du TPP conduisent à l'homopolymérisation des fonctions époxydes. Cette réaction de polymérisation est schématisée sur la Figure 61.

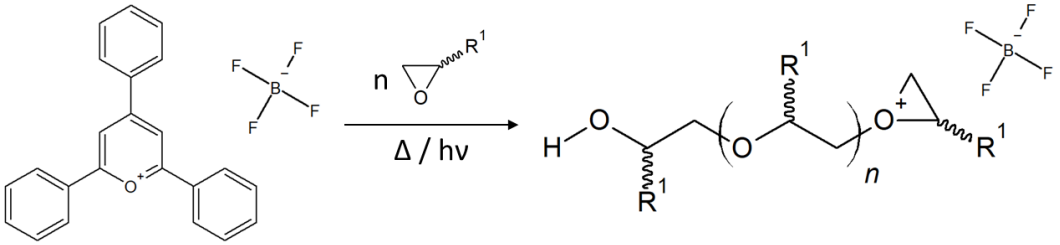


Figure 61 Réaction de polymérisation en chaine d'une résine époxyde amorcé par le système TPP. L'amorçage peut être thermique et / ou photochimique

Avec le système TPP, les mécanismes d'amorçage thermiques et photochimiques peuvent se combiner pour générer un front de polymérisation thermique photoinduit. Ce phénomène décrit une réaction de polymérisation se déplaçant dans un échantillon et finissant, à terme, par réticuler l'ensemble de la résine. Ce front de polymérisation peut être formé grâce à une réaction de photopolymérisation de surface, qui dégage suffisamment de chaleur pour amorcer à son tour la décomposition thermique de l'amorceur. Pour que le front se propage, il doit libérer au moins autant de chaleur qu'il en consomme. Cet aspect de la réactivité du TPP ne sera pas étudié dans ce chapitre.

Dans le cas d'une polymérisation en deux étapes indépendantes, le TPP agit comme photoamorceur lors de la pré-polymérisation photochimique et comme amorceur thermique lors de la post-polymérisation thermique. Malgré ces amorçages induits par deux stimuli différents, le mécanisme de polymérisation en chaine des époxydes reste le même et conduit à la formation

d'un polyéther. Si les monomères sont de fonctionnalité supérieure ou égale à deux, alors ce réseau sera un thermodurcissable.

Le TPP étant une molécule dont la structure conditionne directement sa réactivité photochimique et thermique, une modification de celle-ci entraine invariablement des modifications du comportement de l'amorceur.[43] Cependant, il est possible d'ajouter d'autres réactifs à la formulation pour modifier la réactivité du système. Le développement de cette chimie a été réalisé par David Maréchal (2013) puis par Maxime Lecompère (2017) dans le cadre de leurs thèses.[116,117] Toutes les informations suivantes sont issues de leurs travaux de recherche.

- *Dissolution du TPP*

Le TPP se présente sous la forme d'une poudre jaune très difficile à solubiliser dans une résine époxyde. Pour augmenter sa réactivité, il est souvent dissout à chaud dans un solvant comme du carbonate de propylène. Les carbonates cycliques peuvent réticuler selon un mécanisme de polymérisation cationique.[118–120] De ce fait, ils peuvent s'inclure au réseau polyéther lors de sa formation. Ils réagissent donc comme un diluant réactif. C'est le carbonate de propylène (PC) qui sera utilisé dans le cadre de notre étude.

- *Stabilité thermique du TPP*

Le TPP, lorsqu'il est dilué dans une résine époxyde, tend à se décomposer naturellement pour amorcer une polymérisation cationique. La durée de vie (pot-life) d'un tel mélange varie selon les conditions de formulation : nature de la résine, présence d'éventuels co-amorceurs, température, … Pour stabiliser le mélange, il est possible de lui ajouter un retardateur qui allongera la période de temps entre la formulation et l'amorçage spontané de la polymérisation. Si la molécule retarde la réaction de polymérisation et diminue la réactivité du système, cette dernière sera qualifiée d'inhibiteur.

Pour stabiliser une formulation époxyde - TPP, plusieurs familles de molécules ont été étudiées. Dans un premier temps, les éthers couronne ont démontré de bonnes aptitudes pour piéger les centres actifs cationiques de polymérisation et ainsi augmenter le temps de latence de la formulation. Cependant leur coût élevé rend cette solution peu viable sur le plan économique.

Par la suite, ce sont des amines aromatiques qui ont été utilisées pour remplir ce rôle. Plusieurs études par DSC ont permis de sélectionner une amine pouvant stabiliser, en fonction de sa concentration, une formulation époxyde - TPP sur une durée de 6 heures : la 2,6-Diméthylpyridine (Lutidine). Cette dernière est choisie comme retardateur dans le cadre de notre étude.

○ *Co-amorceur thermique*

Le processus de décomposition thermique du TPP dans une résine époxyde conduit à la réticulation de la résine. Néanmoins, l'exotherme de la réaction de polymérisation s'étale sur une large plage de température comprise entre 30°C et 200°C.

Pour abaisser cette température maximale, il est possible d'ajouter un co-amorceur à la formulation pour augmenter la réactivité du système.[62] Les molécules vinyliques ont démontré de bons résultats en tant que co-amorceurs d'une formulation époxyde - TPP. Parmi celles étudiées, l'éther isobutylvinylique (IBVE) a été retenu dans le cadre de notre étude.

Cette molécule permet d'abaisser la température maximale de polymérisation à 140°C. Le mécanisme expliquant cette augmentation de réactivité a été proposé par Maxime Lecompère dans le cadre de sa thèse.[117] La fonction vinylique, de par son caractère nucléophile, va interagir avec la molécule de TPP selon le mécanisme décrit sur la Figure 62.

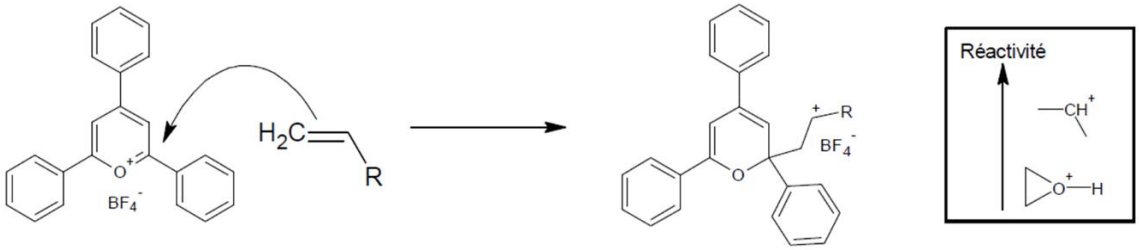


Figure 62 Mécanisme (proposé par Maxime Lecompère) d'addition d'une fonction vinylique sur une molécule de TPP

L'addition d'une fonction vinylique sur une molécule de TPP engendre la formation d'un carbocation bien plus réactif que celui généré par la polymérisation d'une fonction époxyde. Ce phénomène explique l'augmentation de réactivité du système époxyde - TPP en présence d'éther isobutylvinylique.

○ *Co-monomère*

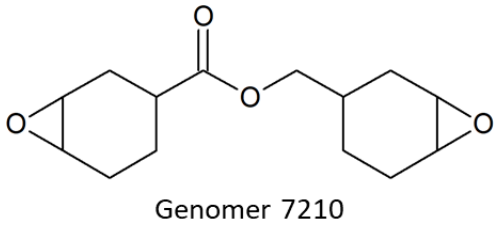
La polymérisation d'une résine époxyde par le TPP engendre la formation d'un réseau polyéther. En présence de fonctions alcool dans le milieu, le mécanisme de polymérisation s'en trouve modifié, ce qui a pour conséquence d'augmenter la réactivité du système.[121] Cependant, cela se traduit également par une baisse des propriétés mécaniques du réseau induite par le raccourcissement de la taille des chaines macromoléculaires. Idéalement, une résine époxyde cycloaliphatique comportant une fonction alcool permettrait d'avoir cette forte réactivité avec une baisse minime des propriétés mécaniques. Cependant, ce type de monomère n'est pas disponible commercialement.

De ce fait, la possibilité d'ajouter à la formulation un co-monomère comportant une fonction alcool et un autre type d'éther cyclique a été étudiée. C'est dans ce but que du 3-éthyl-3-hydroxymetyloxetane (OXT) a été utilisé.

Les fonctions alcool de cette molécule participent à la polymérisation des époxydes. Cependant, les fonctions oxétane sont moins réactives que les fonctions époxyde cycloaliphatique lors d'une polymérisation cationique. Pour les faire entièrement réagir, la formulation a été optimisée pour utiliser l'effet Kick-Starting. Ce phénomène, présenté par J. Crivello. en 2014[122], consiste à faciliter l'amorçage d'un monomère peu réactif par l'intermédiaire d'un centre actif de polymérisation plus réactif. Dans le cas des oxétanes, c'est les époxydes cycloaliphatiques qui accélèrent leur polymérisation.[122,123]

B) Formulation d'un système époxyde - TPP photopolymérisable

Le développement d'une formulation époxyde cycloaliphatique - TPP s'appuie sur les travaux précédemment menés au sein du LPIM.[43,44,61,62] Ce type de résine possède une réactivité supérieure aux époxydes aliphatiques, grâce à la tension induite par le cycle sur lequel est présent la fonction époxyde. La résine sélectionnée pour cette technologie est la Genomer 7210 (Époxy-3', 4'-cyclohexanecarboxylate d'époxy-3,4 cyclohexylméthyle - CAS : 2386-87-0), un diépoxyde cycloaliphatique vendu par la société Rahn. Sa structure chimique est présentée sur la Figure 63.



Genomer 7210

Figure 63 Structure chimique de la Genomer 7210

Comme expliqué dans la partie précédente, il est nécessaire d'ajouter d'autres réactifs à la formulation pour optimiser la polymérisation de la résine époxyde par le TPP. Ces derniers sont listés ci-dessous :

- Carbonate de propylène (**PC**) : diluant réactif du TPP
- 2,6-Diméthylpyridine (**Lutidine**) : retardateur thermique
- Éther isobutylvinylique (**IBVE**) : co-amorceur thermique
- 3-éthyl-3-hydroxymetyloxetane (**OXT**) : co-monomère

La structure chimique de chacun de ces réactifs est présentée sur la Figure 64.

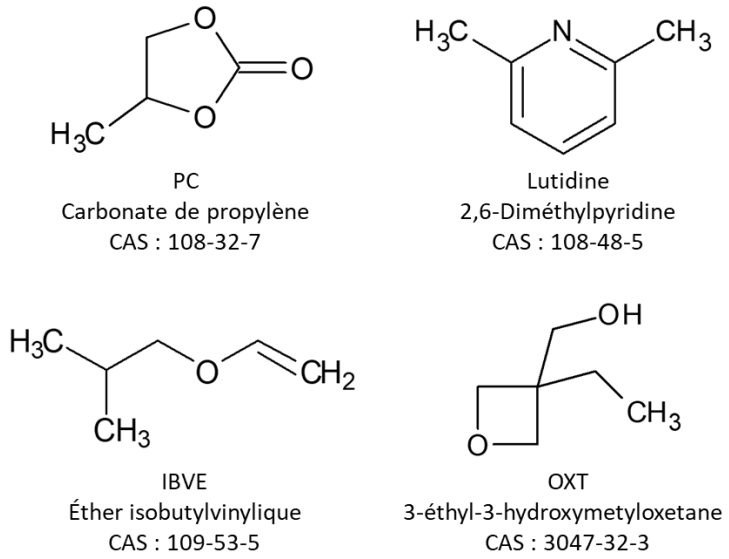


Figure 64 Structures chimiques du PC, de la Lutidine, de l'IBVE et de l'OXT

La solubilisation du TPP dans le propylène carbonate nécessite de chauffer légèrement le solvant aux alentours de 30°C. De plus, bien que le TPP soit stabilisé par la présence de lutidine, ce dernier est ajouté au dernier moment à la résine pour maximiser sa durée de vie.

La composition générale de la formulation époxyde - TPP est présentée ci-dessous :

- TPP : 2,5 parts massiques
- PC : 10 parts massiques
- Lutidine : 0,2 parts massiques
- IBVE : 2,5 parts massiques
- OXT : 12,7 parts massiques
- Genomer 7210 : 72 parts massiques

Les proportions des différents réactifs de la formulation époxyde - TPP restent inchangées, sauf indication contraire, pour toutes les expérimentations présentées dans ce document.

Cette technologie a fait l'objet d'un brevet (WO/2015/136180) déposé conjointement par le LPIM et la société Mäder.[61] Il traite de l'utilisation d'une formulation époxyde - TPP pour fabriquer un matériau composite via un procédé de polymérisation cationique dual-cure.

II. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSITES ÉPOXYDE - TPP

La technologie époxyde - TPP présente un intérêt certain pour le projet Light Tank. Pour l'adapter au procédé d'enroulement filamentaire, il est nécessaire de caractériser la réactivité de ce système. Dans un premier temps, l'étude de la formulation en l'absence de renforts permet d'obtenir des informations sur les propriétés physico-chimiques de la résine. Par la suite, des mèches de fibres de carbone imprégnées de résine sont polymérisées puis caractérisées pour déterminer les propriétés thermomécaniques et d'adhérence du système époxyde - TPP. Enfin, cette technologie est utilisée sur une installation pilote d'enroulement filamentaire pour fabriquer et caractériser des matériaux composites.

A) Réactivité photo-thermique d'une résine époxyde - TPP

Les propriétés physico-chimiques du système époxyde - TPP sont mesurées en l'absence de renforts.

a) Réactivité photochimique

La réactivité photochimique du système époxyde - TPP est étudiée en suivant l'évolution du spectre infrarouge (RT-FTIR) de la formulation en fonction du temps. La résine est exposée pendant 200 s à l'irradiation d'une LED 395 nm dont l'irradiance est fixée à 250 mW/cm². L'évolution de l'aire de la bande IR correspondant à la fonction époxyde (789 cm^{-1}) permet de quantifier le taux de conversion maximal des monomères.

Ces résultats sont présentés sur la Figure 65.

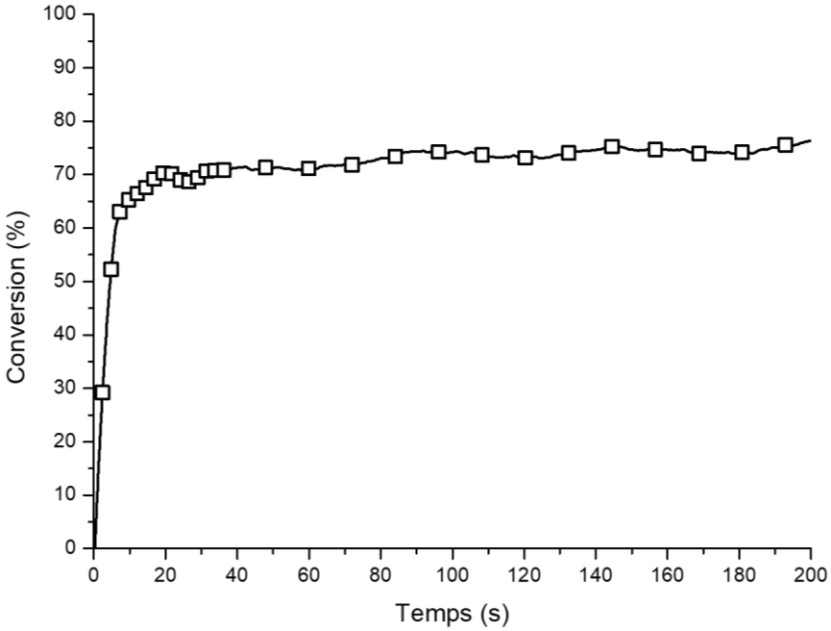


Figure 65 Cinétique de photopolymérisation des fonctions époxydes d'une formulation époxyde - TPP en fonction du temps
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
LED 395 nm : 250 mW/cm² - 200 s d'irradiation
Analyse RT-FTIR : bande IR époxyde : 789 cm^{-1} ; épaisseur de l'échantillon : 25 µm ; LED 395 nm : 250 mW/cm²

La réaction de photopolymérisation du système époxyde - TPP se déroule en deux étapes. La première, s'étalant entre 0 et 20 secondes, se caractérise par une conversion rapide des monomères jusqu'à un palier d'environ 70 % de conversion des époxydes. Au-delà, la conversion n'augmente quasiment plus à cause de la vitrification du réseau. Même si la réaction de photopolymérisation n'est pas complète, cela ne pose pas de problème particulier. En effet, la réaction de pré-polymérisation photochimique n'a pas pour but de durcir totalement la formulation, cette étape revenant à la post-polymérisation thermique.

b) Réactivité thermique

○ *Polymérisation thermique du système*

La technologie époxyde - TPP étant capable de polymériser par voie thermique, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques de cette réticulation, notamment la température d'amorçage de la réaction. Pour ce faire, la réactivité thermique de la formulation est étudiée avec des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le protocole d'analyse se compose de deux rampes de chauffe. La première est effectuée en mode standard de 0°C à 250°C à une vitesse de 10°C/min et permet de suivre les phénomènes relatifs à la polymérisation de la résine. La seconde est effectuée en mode modulé entre 0 et 250°C à 3°C/min avec une oscillation de 1,5°C toutes les 60s. Ce mode de fonctionnement sépare les phénomènes physiques réversibles et

irréversibles, ce qui permet de déterminer avec précision la Tg du polymère. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la Figure 66.

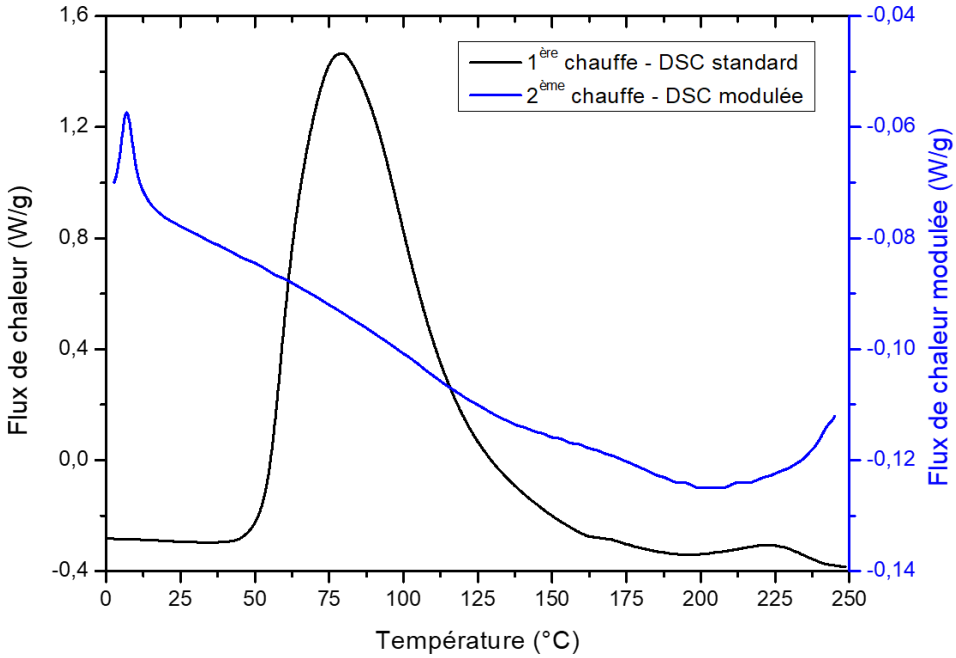


Figure 66 Analyses DSC standard / DSC modulée de la réaction de polymérisation d'une résine époxyde - TPP
Protocole DSC standard : 0°C → 250°C ; 10°C/min
Protocole DSC modulée : 0°C → 250°C ; 3°C/min - Modulation : 1,5°C toutes les 60 s
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

L'exotherme de polymérisation de la formulation époxyde - TPP est observé entre 50°C et 150°C et son maximum se situe vers 80°C. Au-delà de 150°C, plus aucun exotherme de polymérisation n'est observé, de même que sur le second cycle d'analyse en mode modulé. De ce fait, la résine est entièrement réticulée lorsqu'elle est polymérisée à plus de 150°C.

Le deuxième cycle, effectué en mode modulé, permet de mesurer la Tg du polymère à une valeur de 110°C. Pour rappel, le cahier des charges impose une température de transition vitreuse d'au moins 115°C. Les propriétés thermiques de la technologie époxyde - TPP sont donc très proches des attentes industrielles.

- *Stabilité thermique du système*

Un autre aspect de la réactivité thermique du système époxyde - TPP concerne la stabilité dans le temps d'une formulation. En effet, cette résine polymérise naturellement à température ambiante, même en l'absence de lumière. Il est donc impératif de connaitre sa durée de vie après formulation. La réaction de polymérisation dégage de la chaleur, ce qui va échauffer le mélange et donc accélérer la réticulation de manière autocatalytique. Il est donc nécessaire de savoir si le volume, et donc la masse de la formulation, modifie sa stabilité thermique.

Pour estimer la durée de vie de notre système, plusieurs échantillons de masses variables sont préparés puis laissés à polymériser en l'absence de lumière à température ambiante. La température des formulations est suivie en fonction du temps grâce à un thermocouple de type K. Dans notre cas, il est considéré que la durée de vie de la résine correspond au temps que met la formulation pour atteindre sa température maximale. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 67.

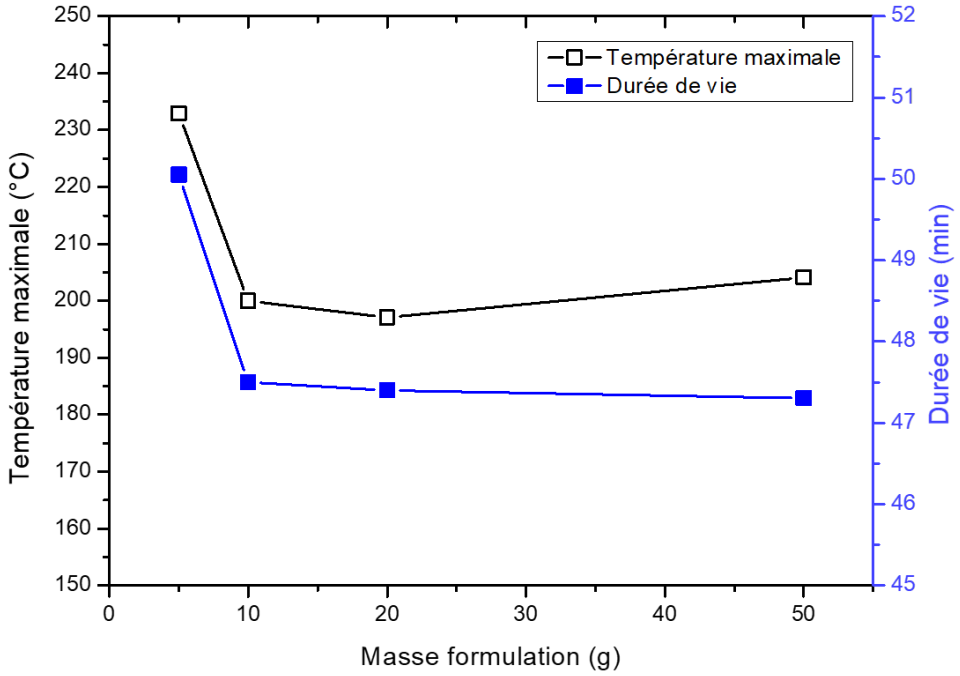


Figure 67 Stabilité thermique d'une formulation époxyde - TPP en fonction de sa masse
Mesures obtenues à température ambiante en l'absence de lumière avec un thermocouple de type K

La stabilité thermique d'une formulation époxyde - TPP varie très peu en fonction de sa masse. Ainsi, une formulation de 5 g a une durée de vie de 50 minutes, contre 47 minutes pour une formulation 10 fois plus massive. Cette très légère différence se retrouve également au niveau des températures maximales atteintes par la résine avec plus de 230°C pour l'échantillon de 5 g contre 204°C pour la formulation de 50 g.

D'après ces résultats, au-delà de 10 g, la stabilité thermique d'une formulation époxyde - TPP se maintient durant au moins 47 minutes, ce qui est largement suffisant pour réaliser des essais d'enroulement filamentaire sur une installation pilote.

B) Caractérisation de la matrice époxyde - TPP d'un composite

La formulation époxyde - TPP a démontré sa capacité à polymériser par voie photochimique ou thermique. Il est par la suite nécessaire de caractériser ses propriétés physico-chimiques au sein d'un composite renforcé par des fibres de carbone. Dans ce but, des matériaux composites à l'échelle laboratoire ont été fabriqués. Il s'agit de mèches de fibres de

carbone unidirectionnelles 24K (TORAYCA™ - T700S 24K), utilisées par Magyar pour ses enroulements filamentaires, imprégnées de résine époxyde - TPP. Ces échantillons sont caractérisés afin de connaitre leur comportement thermomécanique ainsi que leurs propriétés d'adhérence après photopolymérisation.

a) Propriétés thermomécaniques

Les propriétés thermomécaniques des composites sont déterminées par des analyses DMA en mode Single Cantilever. Pour rappel, d'après le cahier des charges Magyar, la Tg du composite doit être d'au moins 115°C après une étape de post-polymérisation thermique qui ne peut excéder une durée de 4 heures et une température maximale de 120°C. La transition vitreuse d'un polymère étant un phénomène pouvant s'étaler sur une large gamme de températures, nous décidons que la Tg de nos échantillons sera exprimée comme une plage de températures. Celle-ci sera définie par une limite inférieure correspondant à la température de chute du module de conservation (G') et par la température au maximum de la courbe tangente delta pour sa limite supérieure.

o *Polymérisation thermique de la matrice époxyde - TPP*

Dans un premier temps, nous cherchons à savoir si la formulation époxyde - TPP nécessite une étape de post-polymérisation thermique lorsqu'elle est utilisée comme matrice dans un composite. Une série d'échantillons identiques est préparée puis laissée à polymériser durant plusieurs jours à température ambiante en l'absence de lumière. Un autre échantillon est mis en forme puis immédiatement placé à 120°C pendant 4 heures. Les échantillons sont étudiés par DMA en mode single cantilever sur une plage de température comprise entre - 30°C et 250°C avec une rampe de chauffe de 3°C/min. Cette étude cherche à connaitre avec précision la température de transition vitreuse que peut atteindre la matrice avec ou sans post-polymérisation thermique. Les résultats sont présentés sur la Figure 68.

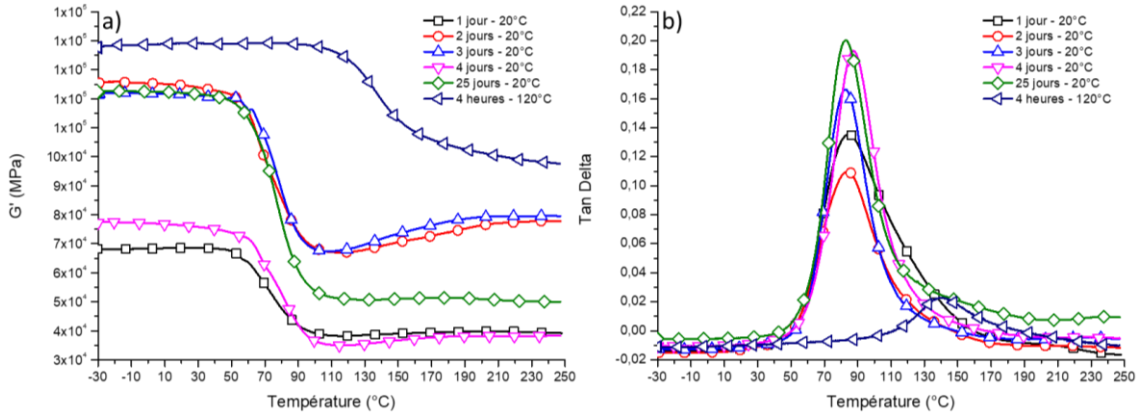


Figure 68 Propriétés thermomécaniques des mèches de fibres de carbone imprégnées par la formulation époxyde - TPP
a) Évolution de G' en fonction de la température ; b) Évolution de Tan Delta en fonction de la température
DMA : Mode Single Cantilever : fréquence : 1 Hz ; précharge : 0,005 N ; amplitude : 20 µm ; - 30°C → 250°C ; 3°C/min
Taux de résine : 42 ± 5 $\%_m$

Tous les échantillons polymérisés à température ambiante présentent des températures de transition vitreuse comprises entre 60 et 85°C, quelle que soit la durée de la réaction de polymérisation. Bien que très largement supérieures à la température ambiante, ces valeurs de Tg restent largement en dessous des spécifications du cahier des charges.

A l'inverse, pour l'échantillon ayant subi une post-polymérisation à 120°C pendant 4 heures, la température de transition vitreuse est comprise entre 119°C et 140°C. Ce dernier présente donc des propriétés thermomécaniques en accord avec le cahier des charges. L'étape de post-polymérisation thermique est donc nécessaire pour obtenir un matériau composite dont la température de transition vitreuse de la matrice est d'au moins 115°C.

○ *Influence des paramètres de pré-polymérisation sur les propriétés thermomécaniques d'un composite époxyde - TPP*

La pré-polymérisation photochimique de la résine est une étape qui va modifier les propriétés physico-chimiques de la formulation, et donc de la matrice du composite. Comme nous l'avons expliqué précédemment, le système époxyde - TPP nécessite une post-polymérisation thermique pour atteindre une Tg d'au moins 115°C. Il est donc nécessaire de savoir si la photopolymérisation va influencer ce comportement. Pour ce faire, des échantillons de composites sont mis en œuvre selon trois protocoles de fabrication :

- Pré-polymérisation photochimique (LED 395 nm - 2,5 J/cm²) sans post-polymérisation thermique puis analyse DMA. **(Échantillon A)**
- Polymérisation thermique (4 heures - 120°C) sans pré-polymérisation photochimique puis analyse DMA. **(Échantillon B)**
- Pré-polymérisation photochimique (LED 395 nm - 2,5 J/cm²) suivie d'une post-polymérisation thermique (4 heures - 120°C) puis analyse DMA. **(Échantillon C)**

La dose lumineuse de 2,5 J/cm² correspond à l'énergie surfacique minimale permettant d'atteindre une conversion des époxydes d'au moins 50 % (65 % de conversion d'après notre analyse RT-FTIR ; voir Figure 65). Le comportement de ces échantillons est comparé à celui d'un échantillon fabriqué avec la formulation de référence (époxyde : Araldite 1564 ; amine : Aradur 3474) post-polymérisée par voie thermique à 120°C pendant 4 heures **(Échantillon référence)**. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau 21.

Tableau 21 Évolution des propriétés thermomécaniques d'un composite époxyde - TPP en fonction des protocoles de pré-polymérisation photochimique et de post-polymérisation thermique de la matrice.
Formulation : TPP - PC - Lutidine - IBVE - OXT - Genomer 7210 (2,5 - 10 - 0,2 - 2,5 - 12,7 - 72) parts massiques
DMA Mode single Cantilever - 3°C/min
Pré-polymérisation : LED 395nm (2,5 J/cm²) / Post-polymérisation : 120°C pendant 4 heures

Formulation époxyde - TPP	Température de chute du module de conservation (°C)	Température au maximum de la tangente delta (°C)
Échantillon A Pré-polymérisation	- 58	- 44
Échantillon B Post-polymérisation	117	140
Échantillon C Pré-polymérisation & Post-polymérisation	121	145
Échantillon référence Post-polymérisation	121	132

Une simple pré-polymérisation photochimique n'est pas suffisante pour réticuler entièrement l'échantillon A, qui présente une Tg comprise entre - 58°C et - 44°C. La présence de résine non photopolymérisée piégée au sein des fibres de carbone explique ces valeurs très basses. Ce résultat permet de rappeler la nécessité d'une réaction de polymérisation en deux étapes de la matrice pour durcir totalement le matériau lorsque les renforts sont opaques.

Comme nous avons démontré dans la partie précédente, une seule étape de post-polymérisation thermique, cas de l'échantillon B, permet d'atteindre une Tg comprise entre 117°C et 140°C. Cette plage de températures est satisfaisante pour le cahier des charges. Elle est d'ailleurs très proche des résultats obtenus avec l'échantillon de référence dont la Tg est comprise entre 121°C et 132°C.

Enfin, l'échantillon C, qui a subi une pré-polymérisation photochimique suivie d'une étape de post-polymérisation thermique, présente une Tg comprise entre 121°C et 145°C. Bien qu'il ait été préalablement photopolymérisé, ses propriétés thermomécaniques n'en sont pas altérées. En effet, après l'étape de post-polymérisation thermique, sa Tg est comparable à celle de l'échantillon B. Cela se remarque clairement lorsque l'on compare les deux résultats d'analyses, comme sur la Figure 69.

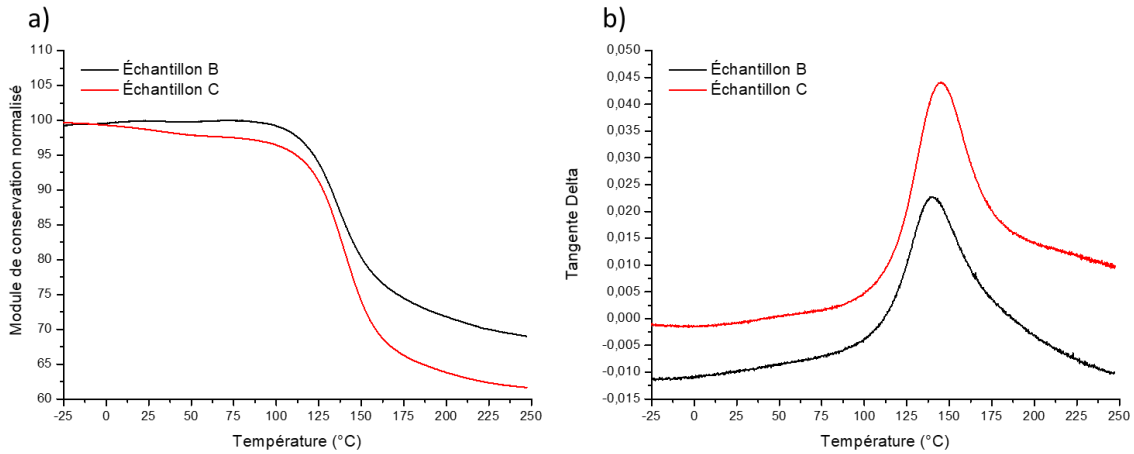


Figure 69 a) Évolution du module de conservation (normalisé) des échantillons B et C
b) Évolution de la Tangente Delta des échantillons B et C
Formulation : TPP - PC - Lutidine - IBVE - OXT - Genomer 7210 (2,5 - 10 - 0,2 - 2,5 - 12,7 - 72) parts massiques
DMA Mode single Cantilever - 3°C/min
Pré-polymérisation : LED 395nm (2,5 J/cm²) / Post-polymérisation : 120°C pendant 4 heures

Ces analyses n'ont pas mis en évidence une hétérogénéité de la structure du polymère qui aurait pu être créée par la différence de réactivité entre l'étape de photopolymérisation et la polymérisation thermique de la résine. Ainsi, bien qu'ayant été réticulés avec des protocoles différents, ces deux échantillons présentent le même comportement thermomécanique.

D'après cette étude, les propriétés thermomécaniques d'un composite à matrice époxyde - TPP ne sont pas influencées par l'étape de pré-polymérisation photochimique. La post-polymérisation thermique du matériau reste néanmoins indispensable pour atteindre une température de transition vitreuse conforme aux spécifications du cahier des charges.

b) Propriétés d'adhérence

Une propriété attendue par l'ajout de l'étape de photopolymérisation est d'avancer rapidement la réaction de réticulation des monomères. Cette conversion rapide des fonctions réactives permet d'augmenter, sur demande, l'adhérence des mèches de fibres de carbone entre elles. Le but recherché ici est d'éviter le glissement des mèches lors d'un enroulement filamentaire. L'évaluation et le contrôle de cette adhérence est un paramètre important à maitriser.

○ *Adhérence de la résine après polymérisation thermique*

Le système époxyde - TPP polymérise spontanément à température ambiante. Lorsque deux mèches de carbone sont imprégnées avec cette résine puis collées l'une à l'autre, au bout d'un certain temps, la polymérisation de la matrice conduit à un matériau dont il est impossible de séparer les renforts. C'est l'étude de ce comportement qui est réalisée afin de suivre l'évolution de l'adhérence des mèches imprégnées de la formulation époxyde - TPP en fonction du temps. Ces

résultats sont obtenus par des essais de traction (voir protocole chapitre Matériels et méthodes - Partie VII - A) et sont présentés sur la Figure 70.

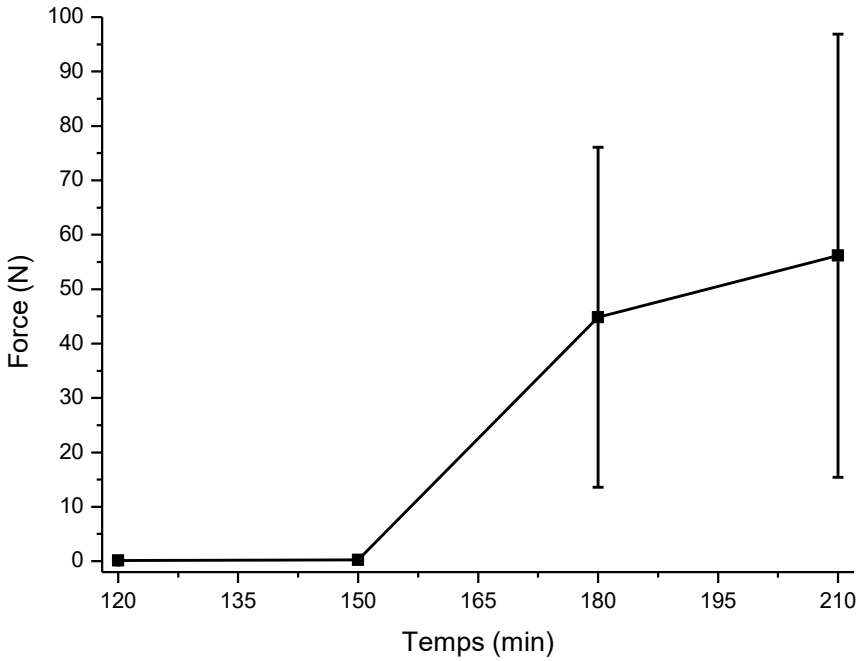


Figure 70 Évolution de la force d'adhérence entre deux mèches de carbone imprégnées par la formulation époxyde - TPP
Formulation : TPP - PC - Lutidine - IBVE - OXT - Genomer 7210 (2,5 - 10 - 0,2 - 2,5 - 12,7 - 72) parts massiques
Taux de résine : 42 ± 5 $\%_m$ - Vitesse de traction : 2 $mm.min^{-1}$
Imprégnation et collage à 23°C - Mesure à 20°C - Surface de collage : 8 cm^2

L'augmentation de l'adhérence des mèches imprégnées de la formulation époxyde - TPP se produit selon un mécanisme non-linéaire. Durant les 150 premières minutes, l'adhérence entre les mèches est quasi-nulle. Cela se remarque visuellement sur les échantillons : la résine est encore liquide et les mèches se détachent facilement à la main. À partir de 180 minutes, la résine a polymérisé au niveau de l'interface des mèches, ce qui se traduit par une augmentation de la force de traction nécessaire pour séparer les fibres de carbone. Ici aussi, le changement de comportement des échantillons est visible : la résine a totalement durci et il est très difficile de séparer les mèches à la main.

Cette augmentation brusque de l'adhérence se produit sur une plage de temps comprise entre 150 et 180 minutes. Dans le cadre d'un mécanisme de polymérisation thermique, cette propriété ne peut pas être contrôlée de manière précise, notamment dans le cadre d'un procédé de fabrication industriel ouvert.

- *Adhérence de la résine après photopolymérisation*

Le système époxyde - TPP peut également être polymérisé par voie photochimique. Comme démontré avec les résultats RT-FTIR de la partie précédente, cette réaction de polymérisation est très rapide, dès lors que l'échantillon est soumis à un rayonnement lumineux

adapté. La dose lumineuse reçue par l'échantillon définit le taux de conversion de la résine et donc également son adhérence. Dans ce but, nous étudierons l'évolution de l'adhérence de mèches de carbone imprégnées de résine photopolymérisée à des doses lumineuses variables. Comme précédemment, les résultats sont obtenus par des essais de traction (voir protocole chapitre Matériels et méthodes - Partie VII - A) et sont présentés sur la Figure 71.

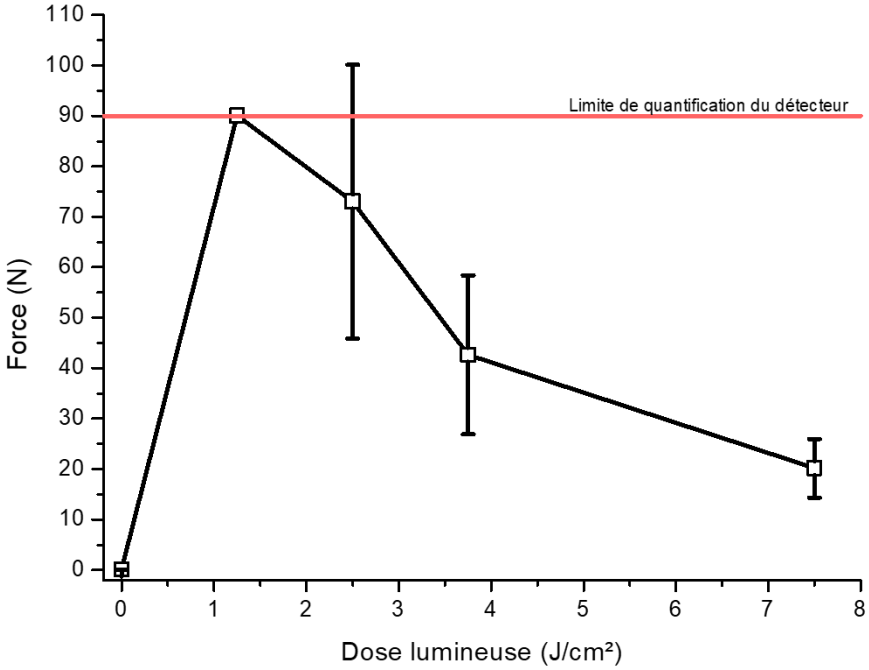


Figure 71 Évolution de la force d'adhérence entre deux mèches de carbone imprégnées par la formulation époxyde - TPP et photopolymérisées par une LED 395 nm à différentes doses lumineuses.
Formulation : TPP - PC - Lutidine - IBVE - OXT - Genomer 7210 (2,5 - 10 - 0,2 - 2,5 - 12,7 - 72) parts massiques
Taux de résine : 42 ± 5 $\%_m$ - Vitesse de traction : 2 mm.min^{-1} - Mesures effectuées 1 heure après l'imprégnation
Imprégnation et collage à 23°C - Mesure à 20°C - Surface de collage : 8 cm²

La dose lumineuse reçue par l'échantillon fait grandement varier l'adhérence entre les mèches de fibres de carbone. Ainsi, en l'absence de lumière, la résine ne polymérise pas et reste liquide. Cela conduit à une adhérence quasi-nulle entre les renforts.

Dès lors que les échantillons sont irradiés, la photopolymérisation de la résine fait apparaitre une relation inverse entre la dose lumineuse et l'adhérence des mèches de carbone : plus la dose est élevée, plus l'adhérence est faible. Ces résultats s'expliquent par l'avancement différent de la réaction de polymérisation en fonction de la dose lumineuse reçue. Ce changement de comportement est clairement visible lors de la manipulation des échantillons. Avec des doses lumineuses faibles (< 2,5 J/cm²), la résine passe de son état initial liquide à un état visqueux / collant / poisseux, qui se traduit par une augmentation importante de la force d'adhérence. À l'inverse, avec des doses lumineuses élevées (> 2,5 J/cm²), la résine passe directement d'un état liquide à un état solide et lisse, ce qui réduit drastiquement l'accroche entre les mèches et se manifeste par une faible valeur d'adhérence.

Ainsi, en faisant varier la dose lumineuse, il est possible de contrôler en temps réel l'adhérence des mèches induite par la photopolymérisation de la résine. Sur une installation d'enroulement filamentaire industrielle, la gestion directe de la dose lumineuse permettrait de définir, à tout instant, l'adhérence optimale entre les renforts.

Grâce à cette étude, il a été démontré que la technologie époxyde - TPP permet de pré-polymériser photochimiquement la résine pour obtenir un préimprégné dont l'adhérence est contrôlable. De plus, une étape de post-polymérisation thermique permet de terminer la réticulation de la matrice et d'obtenir un composite dont la température de transition vitreuse est en accord avec le cahier des charges du projet Light Tank.

C) Utilisation de la technologie époxyde - TPP à l'échelle industrielle

a) Analyses thermomécaniques du composite époxyde - TPP fabriqué par enroulement filamentaire

Les études précédentes ont démontré l'intérêt d'utiliser la formulation époxyde - TPP en tant que matrice dans un composite pré-polymérisé photochimiquement. Bien que très satisfaisante à l'échelle laboratoire, cette technologie doit encore démontrer sa viabilité sur une installation pilote d'enroulement filamentaire. C'est ce que nous avons réalisé dans l'usine SMFF Magyar de Fontaine-Française.

La formulation époxyde - TPP a été utilisée pour fabriquer un composite plat par enroulement filamentaire en suivant les conditions décrites dans la norme ISO 1268-5 (Plastiques renforcés de fibres — Méthodes de fabrication de plaques d'essai — Partie 5 : Moulage par enroulement filamentaire). La plaque, de dimension 500 mm x 500 mm, est mise en œuvre grâce à 4 mèches de fibres de carbone imprégnées avec la formulation époxyde - TPP et déposées sur le mandrin pour former un composite de 6 couches. Après enroulement, le composite est polymérisé à température ambiante pendant 16 heures puis subit deux étapes de post-polymérisation : la première à 80°C pendant 180 minutes et la seconde à 120°C pendant 120 minutes. Au cours de cette expérimentation, un problème électrique nous a empêché de pré-polymériser photochimiquement la résine.

Le composite est par la suite étudié par DSC et DMA pour déterminer ses propriétés thermiques. Des mesures de flexion en cisaillement interlaminaire et de traction sont également réalisées afin de caractériser ses propriétés mécaniques.

○ *Analyses thermiques du composite époxyde - TPP*

Les échantillons du composite époxyde - TPP sont étudiés par DMA et DSC modulée. Ces deux techniques permettent d'estimer les propriétés thermomécaniques de notre enroulement. L'analyse DMA s'effectue en mode Single Cantilever à une fréquence de 1 Hz sur une plage de température s'étalant de - 80°C à 250°C. L'analyse DSC s'effectue en mode modulé selon une rampe de température croissante sinusoïdale de 1,5°C toutes les 60 s. La rampe d'analyse thermique s'étend de - 80°C → 300°C à une vitesse de chauffe de 2°C/minute. Les résultats sont présentés dans le Tableau 22.

Tableau 22 Résultats des analyses thermomécaniques du composite époxyde - TPP
Post-polymérisation thermique : 16 heures à Température ambiante ; 3 heures à 80°C ; 2 heures à 120°C
Formulation : TPP - PC - Lutidine - IBVE - OXT - Genomer 7210 (2,5 - 10 - 0,2 - 2,5 - 12,7 - 72) $_{parts\ massiques}$
DMA : Mode Single Cantilever : fréquence : 1 Hz ; précharge : 0,005 N ; amplitude : 20 µm ; - 80°C → 250°C ; 3°C/min
DSC modulée : Modulation thermique 1,5°C sur 60 s ; - 80°C → 300°C ; 2°C/min
Méthode de détermination de la Tg par DSC modulée : midpoint

Méthode de mesure	Température de transition vitreuse (°C)
Module de conservation (DMA – G' Onset)	105 ± 2
Module de perte (DMA – G'' Max)	121 ± 1
Facteur de perte (DMA - Max Tangente delta)	130 ± 2
DSC modulée	105

Les deux méthodes d'analyses donnent des valeurs de propriétés thermiques uniformes pour le composite. La température moyenne de chute du module de conservation mesurée par DMA (105°C) correspond à la Tg mesurée par DSC modulée (105°C), qui est égale à la limite basse de la zone de transition vitreuse. La limite haute est donnée par la température au maximum de la courbe tangente delta : 130°C. Ce composite fabriqué avec la formulation époxyde - TPP présente donc une température de transition vitreuse comprise entre 105°C et 130°C. Bien que la borne inférieure de la Tg soit inférieure à 115°C, le composite présente des propriétés thermiques cohérentes avec celles exigées par le cahier des charges. La durée de post-polymérisation, ici fixée à deux heures, pourrait être allongée pour essayer d'atteindre une Tg (chute du module de conservation) supérieure à 115°C.

○ *Analyses mécaniques du composite époxyde - TPP*

Les échantillons du composite époxyde - TPP sont également soumis à des essais de traction et de cisaillement interlaminaire. Ces analyses ont pour but d'étudier la cohésion entre les plis du matériau. Les analyses se déroulent selon la norme ISO 527-5 / B / 2 pour les essais de traction et selon la norme NF EN ISO 14130 pour les essais de flexion en cisaillement.

Essais de traction

Les essais de traction sont réalisés sur un Instron 5985 - 250kN. L'extensomètre utilisé est un Instron - L0=70 mm. La vitesse d'analyse est fixée à 2 mm/min et la température est de 22°C. Les éprouvettes sont de type A avec les dimensions suivantes : largeur = 15 mm ; épaisseur = 2,2 mm ; épaisseur des talons = 2 x 2,5 mm. Les analyses sont faites dans le sens des fibres. L'étude est réalisée avec 5 échantillons et les résultats sont présentés sur la Figure 72.

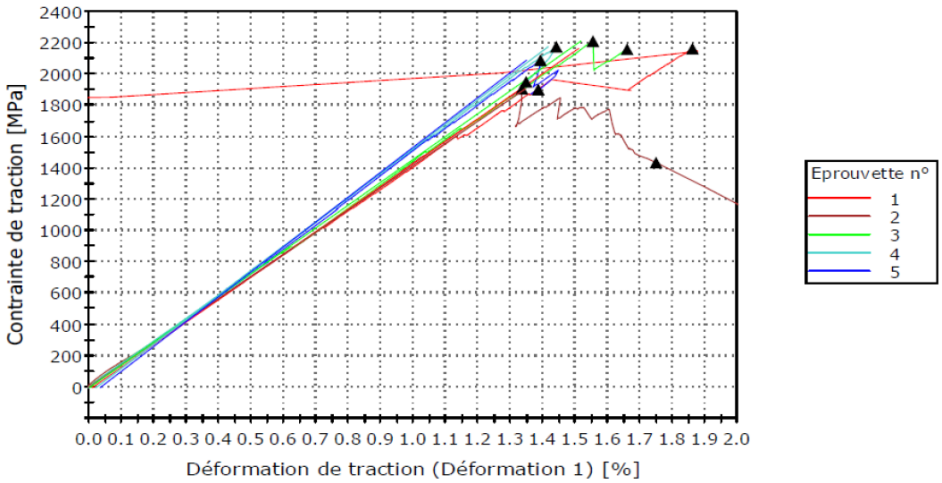


Figure 72 Résultats des essais de traction des échantillons de composite époxyde - TPP selon la norme ISO 527-5 / B / 2
Formulation : TPP - PC - Lutidine - IBVE - OXT - Genomer 7210 (2,5 - 10 - 0,2 - 2,5 - 12,7 - 72) parts massiques
Extensomètre : Instron - L0=70 mm ; Vitesse d'analyse : 2mm/min ; Température : 22°C
Largeur et épaisseur des échantillons : 15 mm et 2,2 mm ; Épaisseurs des talons : 2 x 2,25 mm

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 23.

Tableau 23 Résultats des essais de traction des échantillons de composite époxyde - TPP selon la norme ISO 527-5 / B / 2
Formulation : TPP - PC - Lutidine - IBVE - OXT - Genomer 7210 (2,5 - 10 - 0,2 - 2,5 - 12,7 - 72) parts massiques
Extensomètre : Instron - L0=70 mm ; Vitesse d'analyse : 2mm/min ; Température : 22°C
Largeur et épaisseur des échantillons : 15 mm et 2,2 mm ; Épaisseurs des talons : 2 x 2,25 mm

Éprouvette	Largeur (mm)	Épaisseur (mm)	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (GPa)
1	14,3	2,04	2160	144
2	14,2	2,00	1910	142
3	14,4	1,87	2210	146
4	14,0	1,92	2180	156
5	14,4	1,99	2090	159
Moyenne	14,3	1,96	2110	149
Écart-type	0,187	0,068	121,483	7,60

Les échantillons présentent une valeur moyenne de résistance à la traction de 2110 MPa, valeur supérieure à celle établie par le cahier des charges (1950 MPa). De même, la valeur moyenne du module d'Young mesurée à 149 GPa est supérieure aux spécifications du cahier des charges (120 GPa). De plus, les écart-types des mesures sont très faibles par rapport aux moyennes des mêmes résultats. Les propriétés mécaniques du composite sont donc homogènes dans le sens des fibres.

Essais de flexion en cisaillement

Les essais sont réalisés sur un Instron 5985 - 250kN. La vitesse d'analyse est fixée à 1 mm/min et la température est de 22°C. La distance entre les appuis est de 10 mm. La largeur et l'épaisseur des échantillons sont de 11 mm et 1,8 mm respectivement. L'étude est réalisée avec 5 échantillons et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 73.

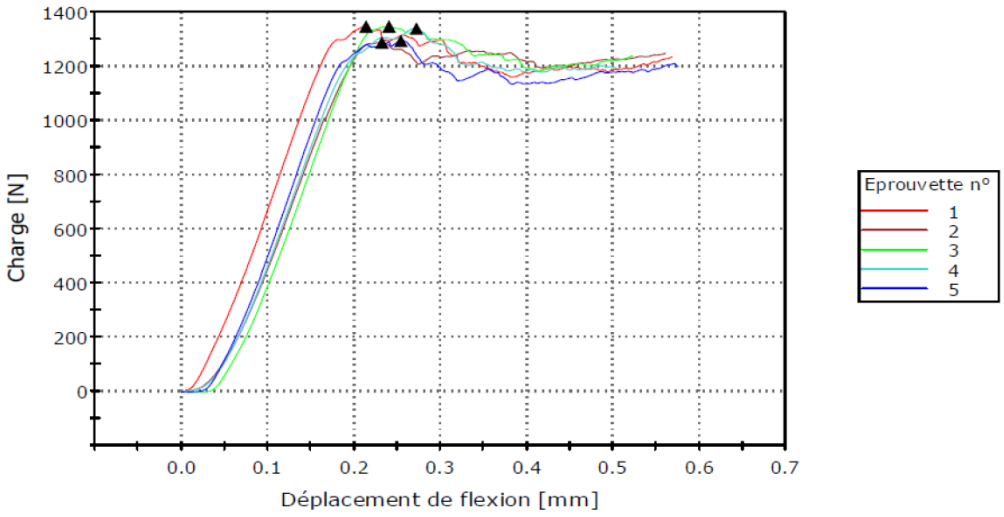


Figure 73 Résultats des essais de flexion en cisaillement des échantillons de composite époxyde - TPP selon la norme NF EN ISO 14130
Formulation : TPP - PC - Lutidine - IBVE - OXT - Genomer 7210 (2,5 - 10 - 0,2 - 2,5 - 12,7 - 72) parts massiques
Vitesse d'analyse : 1mm/min ; Température : 22°C ; Distance entre les appuis : 10 mm
Largeur et épaisseur des échantillons : 11 mm et 1,8 mm

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 24.

Tableau 24 Résultats des essais de flexion en cisaillement des échantillons de composite époxyde - TPP selon la norme NF EN ISO 14130
Formulation : TPP - PC - Lutidine - IBVE - OXT - Genomer 7210 (2,5 - 10 - 0,2 - 2,5 - 12,7 - 72) parts massiques
Vitesse d'analyse : 1mm/min ; Température : 22°C ; Distance entre les appuis : 10 mm
Largeur et épaisseur des échantillons : 11 mm et 1,8 mm

Éprouvette	Largeur (mm)	Épaisseur (mm)	Résistance en cisaillement interlaminaire (MPa)	Mode de rupture
1	10,74	1,8	52,2	Cisaillement plastique – Inacceptable
2	10,6	1,9	48,5	Cisaillement plastique – Inacceptable
3	10,64	1,85	51,5	Cisaillement plastique – Inacceptable
4	10,66	1,8	52,3	Cisaillement plastique – Inacceptable
5	10,76	1,8	50,1	Cisaillement plastique – Inacceptable
Moyenne	10,68	1,8	50,9	/
Écart-type	0,07	0,04	1,64	/

Les échantillons présentent une valeur moyenne de résistance en cisaillement interlaminaire de 50,9 MPa, soit un résultat légèrement inférieur aux spécifications du cahier des charges (au moins 55 MPa). De plus, tous les échantillons présentent un mode de rupture par cisaillement plastique non conforme à la norme NF EN ISO 14130. Cela se traduit par une rupture « douce » de l'échantillon : pas de chute rapide et intense de la charge après avoir atteint la force maximale. Ce résultat laisse à penser que la matrice du composite dispose d'une certaine élasticité,

possiblement imputable à une conversion non complète de la résine. Ce comportement est cohérent avec les résultats obtenus par DMA et accrédite le fait qu'une post-polymérisation à 120°C pendant deux heures n'est pas suffisante pour réticuler totalement la matrice du composite.

Néanmoins, comme pour les résultats des essais de traction, le faible écart-type des mesures par rapport à la moyenne indique que les propriétés du composite sont uniformes. Le procédé d'enroulement filamentaire est donc utilisable pour réaliser un matériau composite homogène avec une formulation époxyde - TPP. Une amélioration de l'étape de post-polymérisation thermique apparaît cependant nécessaire pour optimiser les propriétés mécaniques et thermiques du matériau.

b) Adhérence des mèches de carbone imprégnées de la formulation époxyde - TPP après pré-polymérisation photochimique

Après avoir étudié les propriétés thermomécaniques d'un composite époxyde - TPP fabriqué par enroulement filamentaire, d'autres essais sont menés pour mettre en évidence l'augmentation du pouvoir collant de la formulation après pré-polymérisation photochimique.

Dans ce but, un système de dépose de mèches de carbone préalablement irradiées est utilisé. Il se compose d'un bac d'imprégnation, d'une zone de photopolymérisation et d'une zone de dépose. Cette dernière possède la particularité d'être munie d'un rouleau monté sur un vérin mis sous pression. Les mèches de carbone préalablement photopolymérisées sont déposées sur un moule plat en acier inoxydable. Les essais se déroulent selon le protocole décrit dans le chapitre Matériels et méthodes - Partie VII - B).

Le but de ces essais est de comparer visuellement le comportement des mèches lors de la dépose, en fonction de la résine et des paramètres photoniques de pré-polymérisation. Ainsi, la formulation époxyde - TPP est comparée à celle de référence (Araldite 1564 - Aradur 3474). Pour cette dernière, les LED n'ont pas été activées. Pour les essais avec la formulation époxyde - TPP, les irradiances des deux LED sont identiques afin de photopolymériser les mèches de manière homogène. Ces essais étant chronophages, il a fallu augmenter la quantité de Lutidine dans la formulation pour la stabiliser sur un temps plus long (quantité de Lutidine doublée : 0,4 parts massiques).

Comme définit dans le protocole, le comportement des mèches est étudié pendant la phase de dépose courbe « 2 » et rectiligne « 3 ». Pour chaque essai, celui-ci est décrit selon trois types d'interactions : adhérence de toutes les mèches sur le moule, adhérence d'une partie des mèches ou glissement de toutes les mèches.

Les résultats de cette étude sont compilés dans le Tableau 25.

Tableau 25 Résultats des essais d'adhérence sur moule plat des mèches de fibres de carbone imprégnées
Résine de référence : Araldite 1564 - Aradur 3474 (100 - 26) parts massiques
Résine époxyde - TPP : TPP - PC - Lutidine - IBVE - OXT - Genomer 7210
(2,5 - 10 - 0,4 - 2,5 - 12,7 - 72) parts massiques
2,7 m/min - Rayon de courbure : 130 mm

Résine d'imprégnation	Irradiance (W/cm²)	Comportement des mèches	
		Trajectoire courbe	Trajectoire rectiligne
Sans résine	0	Glissement de toutes les mèches	Glissement de toutes les mèches
Référence	0	Glissement de toutes les mèches	Glissement de toutes les mèches
Époxyde - TPP	Inférieure à 2	Glissement de toutes les mèches	Glissement de toutes les mèches
Époxyde – TPP	2,5	Adhérence d'une partie des mèches sur le moule	Adhérence de toutes les mèches sur le moule
Époxyde - TPP	4	Adhérence de toutes les mèches sur le moule	Adhérence de toutes les mèches sur le moule

Les mèches seules, ainsi que les mèches imprégnées de la formulation de référence n'adhérent pas au moule, quel que soit le type de trajectoire effectué. Cette première observation nous sert de base pour étudier la plus-value apportée par la photopolymérisation.

Le comportement des mèches de fibres de carbone varie selon l'irradiance des LED. Lorsque l'irradiance est inférieure à 2 W/cm², aucune mèche ne colle au moule lors des trajectoires de dépose courbe et rectiligne. L'avancement de la réaction de photopolymérisation n'est pas suffisant pour modifier le pouvoir collant de la formulation. Avec ces réglages, la formulation époxyde - TPP se comporte comme la formulation de référence.

À partir de 2,5 W/cm², les mèches adhèrent au moule lors de la phase de dépose rectiligne. Nous avons également observé que certaines mèches collaient au moule lors de la trajectoire de dépose courbe. Ce comportement n'est cependant pas majoritaire. Ce résultat est le premier signe tangible de l'augmentation du pouvoir collant de la résine après photopolymérisation.

Exposées à une irradiance maximale de 4 W/cm², toutes les mèches adhèrent au moule, que ce soit durant la dépose rectiligne ou courbe. Il a d'ailleurs été possible de déposer plusieurs couches successives les unes sur les autres grâce à ces paramètres. Avec cette intensité lumineuse, les LED dégagent énormément de chaleur, ce qui a pour conséquence d'accélérer la réaction de polymérisation de la résine via un mécanisme d'amorçage thermique. Cet effet s'ajoute à la réaction de photopolymérisation et permet d'expliquer l'adhérence importante des mèches dans ces conditions. La Figure 74 présente le résultat d'un collage de mèches imprégnées de formulation époxyde - TPP avec une irradiance par LED de 4 W/cm².

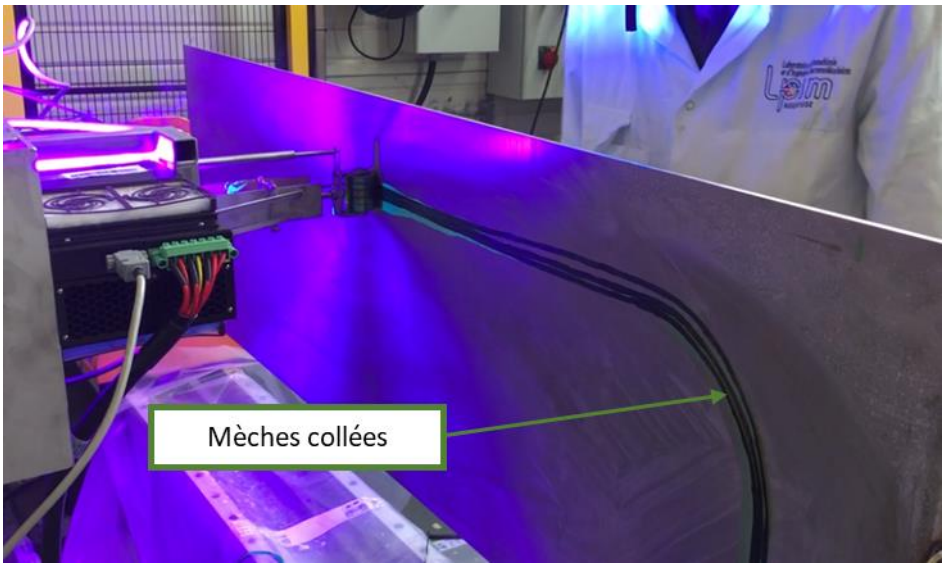


Figure 74 Dépose des mèches de fibres de carbone imprégnées de la formulation époxyde - TPP 2,7 m/min - LED 395 nm - 4 W/cm² - Rayon de courbure : 130 mm

La formulation époxyde - TPP induit donc une augmentation du pouvoir collant de la résine lorsqu'elle est soumise à une pré-polymérisation photochimique. Cet effet est d'autant plus visible que l'irradiance des LED est importante. À partir de 4 W/cm², la combinaison des réactions de photopolymérisation et de polymérisation thermique confère à la résine assez de pégosité pour coller au moule durant les étapes de dépose rectiligne et courbe.

Cependant, de nouveaux essais devront être menés pour améliorer ce protocole de dépose. Par exemple, du fait de sa grande fluidité (par rapport à la formulation de référence), une quantité importante de résine s'écoule des mèches lorsqu'elles sont compactées. Une optimisation du taux d'imprégnation est donc nécessaire avec cette formulation afin de réduire ce phénomène.

III. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La technologie époxyde - TPP se base sur la polymérisation d'une résine époxyde cycloaliphatique par un sel de pyrylium. Ce réactif est à la fois un amorceur thermique et un photoamorceur de la réaction de polymérisation cationique. Il permet, à lui seul, de pré-polymériser photochimiquement la résine puis de la post-polymériser thermiquement. Cela conduit à former un polyéther tridimensionnel.

L'avancement de la réaction de photopolymérisation fait varier l'adhérence de la formulation. Celui-ci doit être finement contrôlé, au risque de durcir totalement la résine. Cette étape de pré-polymérisation n'affecte pas les propriétés thermomécaniques du polymère après post-polymérisation thermique. Ces étapes de mise en œuvre permettent de fabriquer un composite dont la Tg de la matrice est supérieure à 100°C.

Pour tester cette résine à l'échelle industrielle, la formulation époxyde - TPP a été utilisée pour fabriquer un composite par enroulement filamentaire. L'échantillon présentait des propriétés mécaniques et thermomécaniques très proches des attentes du cahier des charges. D'autres essais ont été entrepris pour quantifier l'effet de la photopolymérisation sur le pouvoir collant de la résine. Il s'est avéré que, soumis à une irradiation lumineuse puissante, les mèches de fibres de carbone imprégnées de résine adhérent facilement sur une surface d'acier. Cette adhérence est visible lors des phases de dépose rectiligne, mais également lors des étapes de dépose courbe.

La technologie époxyde - TPP est donc un procédé intéressant pour réaliser des composites par enroulement filamentaire. Elle remplit une part importante des exigences du cahier des charges.

Quelques améliorations doivent cependant être apportées afin d'optimiser son utilisation. Initialement prévue pour réaliser des matériaux grâce à une polymérisation frontale, elle est ici utilisée dans un procédé de polymérisation en deux étapes. De ce fait, une modification de la formulation permettrait de mieux adapter cette technologie à sa nouvelle utilisation. La stabilité thermique pourrait être améliorée, tout comme les propriétés mécaniques en utilisant d'autres types de résine comme les époxydes aliphatiques.[124] De plus, cette technologie se base sur l'utilisation d'un sel de pyrylium très couteux et qui n'est actuellement pas commercialisé à l'échelle industrielle. Une collaboration avec une entreprise spécialisée dans la synthèse pourrait solutionner ce problème.

La grande instabilité thermique du TPP, inhérente à sa structure chimique, est difficile à réduire sans changer sa réactivité photochimique. Pour développer un système de polymérisation photo-thermique cationique plus stable, nous avons étudié la possibilité d'utiliser deux molécules différentes pour jouer le rôle de photoamorceur et d'amorceur thermique. Cette étude constitue la seconde partie de ce chapitre.

TECHNOLOGIE SULFONIUM DUAL-CURE

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons réticulé la matrice époxyde de nos matériaux composites grâce à une étape de pré-polymérisation photochimique suivie d'une étape de post-polymérisation thermique. Bien que prometteuse avec la technologie époxyde - TPP, une approche différente est étudiée dans cette deuxième partie de chapitre. Cette dernière consiste à amorcer une réaction de photopolymérisation de surface qui va ensuite se propager dans l'épaisseur du composite, permettant ainsi de réticuler entièrement la matrice en une seule étape. Cette réaction de polymérisation dual-cure est amorcée grâce à une combinaison de deux molécules de la famille des sels de sulfonium.

I. FORMULATION D'UN SYSTÈME SULFONIUM DUAL-CURE

A) Front de polymérisation thermique : généralités

La réticulation complète de la matrice d'un composite par voie photochimique est complexe à réaliser. En effet, l'efficacité de la réaction de photopolymérisation est limitée par la pénétration de la lumière en profondeur du matériau ; en particulier si les renforts sont opaques comme dans le cas des fibres de carbone. Néanmoins, comme évoqué dans le chapitre I, de nouvelles méthodes de polymérisation de type dual-cure ont été développées durant les dernières décennies pour surmonter cet inconvénient. L'une des approches les plus intéressantes consiste à durcir un échantillon grâce à un front de polymérisation thermique.[125] Cette technique associe, dans une même formulation, un photoamorceur et un amorceur thermique latent. La réticulation du polymère est amorcée en surface par une réaction de photopolymérisation. L'exotherme de cette dernière décompose l'amorceur thermique, qui va à son tour polymériser les monomères de la formulation. Si cette réaction dégage au moins autant de chaleur qu'elle en consomme, celle-ci est alors autoentretenue et le front de polymérisation va se propager pour réticuler le matériau en profondeur. La Figure 75 schématise la polymérisation d'un échantillon via un front de polymérisation thermique photoinduit.

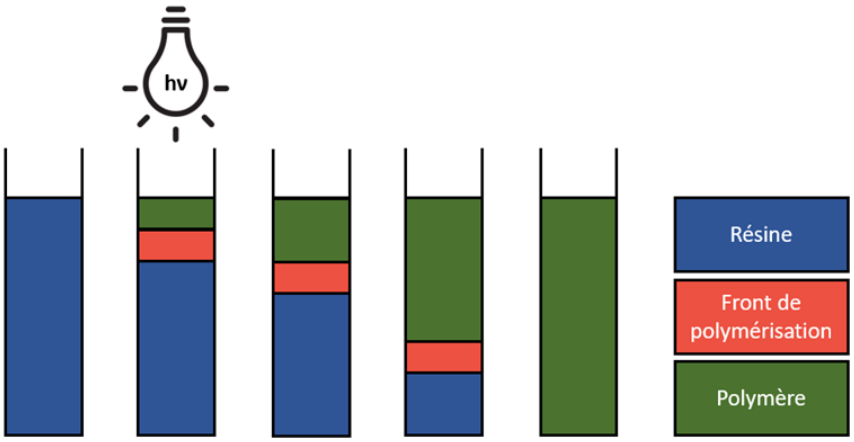


Figure 75 Schéma de la propagation d'un front de polymérisation thermique photoinduit

L'utilisation d'un front de polymérisation thermique pour réticuler un échantillon de résine a déjà été étudié pour des monomères de type polyesters insaturés[48,65,67] et époxydes[43,44,55,56,58,61,126–128].

La technologie époxyde - TPP, que nous avons étudiée dans la première partie de ce chapitre, permet également de réticuler une résine époxyde avec un front de polymérisation thermique photoinduit. Néanmoins, la trop grande instabilité thermique du sel de pyrylium réduit fortement la durée de vie des formulations dans lesquelles il est dissous. Nous avons donc souhaité développer un nouveau système dual-cure capable d'amorcer un front de polymérisation thermique photoinduit. À température ambiante, cette résine dual-cure devra être plus stable que la formulation époxyde - TPP.

La polymérisation en profondeur du matériau étant réalisée en une seule étape, nous ne pouvons pas suivre l'évolution de l'adhérence du système après photopolymérisation.

B) Développement d'un nouveau système dual-cure

La photopolymérisation d'une résine époxyde est généralement réalisée en utilisant des sels d'onium.[22–24,129–131] La Figure 76 détaille le rôle de chacun des constituants d'un sel ainsi que son influence sur la réactivité de la molécule.

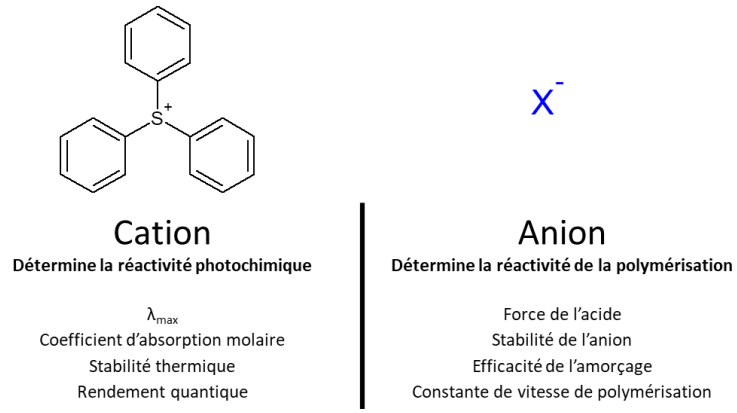


Figure 76 Influence de chaque constituant d'un sel d'onium (ici sulfonium) sur sa réactivité chimique [29]

La stabilité thermique de ces amorceurs dépend de la nature des fonctions liées au cation. Pour les sels d'onium utilisés en tant que photoamorceurs, il s'agit généralement de groupements aromatiques. Ces chromophores stabilisent thermiquement la molécule sur une longue période de temps.

En remplaçant certains groupements aromatiques par des chaines aliphatiques, il est possible de réduire la stabilité thermique de ces amorceurs. Ainsi, lorsqu'elles sont chauffées, ces molécules se décomposent et libèrent un acide de Brønsted dans le milieu. Dès lors, elles peuvent être employées comme amorceur thermique cationique pour la polymérisation de résines époxydes.[132–135] Cependant, cette augmentation de la réactivité thermique se fait au détriment de leur activité photochimique. Les sels de sulfonium se sont montrés particulièrement efficaces et un brevet traitant de leur réactivité thermique a été déposé en 1990.[136] Ces molécules peuvent donc jouer le rôle d'amorceur thermique ou de photoamorceur, en fonction de leur structure chimique.[137] Les sels de sulfonium, quelle que soit leur structure, polymérisent les fonctions époxydes selon le mécanisme détaillé sur la Figure 77.

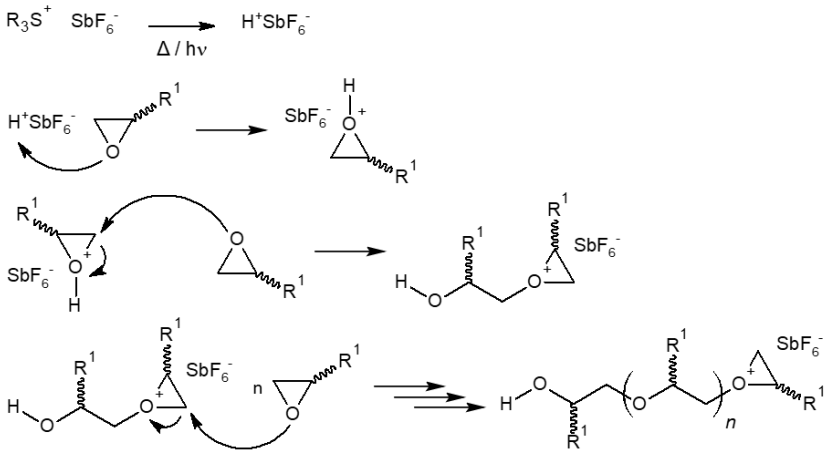
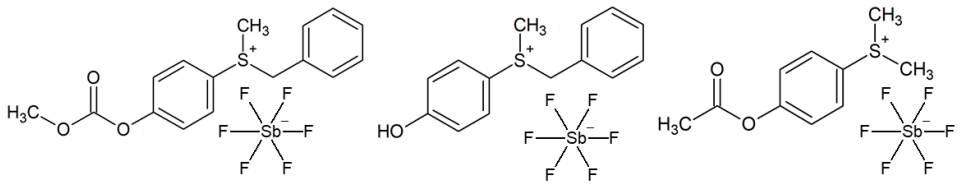


Figure 77 Mécanisme de polymérisation des fonctions époxydes par un sel de sulfonium
L'amorçage est réalisé par voie photochimique ou thermique

Pour développer notre système dual-cure, nous avons souhaité associer, dans une même formulation, deux sels de sulfonium aux propriétés complémentaires. L'un servira de photoamorceur et l'autre d'amorceur thermique latent. En utilisant deux molécules distinctes, il est possible d'ajuster de manière indépendante la réactivité photochimique ou thermique du système.

Au sein du laboratoire, nous disposons de trois sels de sulfonium thermiques qui nous ont été fournis par l'entreprise Sanshin Chemical Industry. Ces molécules se présentent sous la forme de poudre blanche. Elles se dissolvent aisément, à froid, dans du carbonate de propylène.

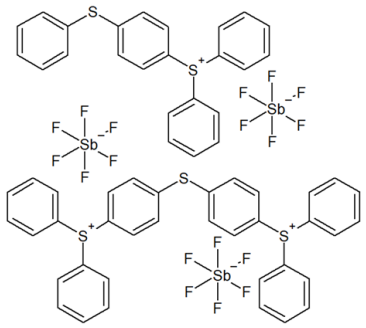
Leurs structures chimiques ainsi que leurs dénominations sont présentées sur la Figure 78.



SI-45 SI-100 SI-150

Figure 78 Structures chimiques des sels de sulfonium thermiques

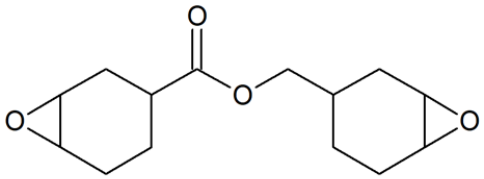
Pour utiliser ce type d'amorceur thermique de manière synergique avec un photoamorceur, il est nécessaire que les deux molécules partagent le même contre-ion : SbF_6^-. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser du triarylsulfonium hexafluoroantimonate (TAS[SbF_6^-] - CAS : 109037-75-4) de chez Sigma-Aldrich. Ce photoamorceur est dissous, à hauteur de 50 $\%_m$, dans du carbonate de propylène. Sa structure est présentée sur la Figure 79.



TAS[SbF_6^-]

Figure 79 Structure chimique du TAS[SbF_6^-] vendu par Sigma-Aldrich

Pour cette étude, nous utilisons de la Genomer 7210 (Époxy-3', 4'-cyclohexanecarboxylate d'époxy-3,4cyclohexylméthyle - CAS : 2386-87-0), une résine diépoxyde cycloaliphatique vendue par Rahn. Sa structure chimique est présentée sur la Figure 80.



Genomer 7210

Figure 80 Structure chimique de la Genomer 7210

Dans un premier temps, il est nécessaire de caractériser les propriétés physicochimiques de chaque sel de sulfonium de manière indépendante. Ces molécules sont par la suite associées au sein d'une même formulation pour réticuler un échantillon de résine via un front de polymérisation thermique photoinduit. Pour finir, ce système est optimisé pour polymériser un photocomposite renforcé par des fibres de carbone.

Les travaux présentés dans ce chapitre sont liés aux études préalablement réalisées par Maxime Lecompère dans le cadre de sa thèse (2017).

II. POLYMÉRISATION DU SYSTÈME SULFONIUM DUAL-CURE

A) Réaction de photopolymérisation de la résine époxyde

Nous souhaitons amorcer un front de polymérisation thermique avec une réaction de photopolymérisation. Nous devons donc choisir une longueur d'onde d'irradiation qui n'est pas absorbée par les sels de sulfonium thermiques. Il faut également que la réaction de photopolymérisation soit assez exothermique pour pouvoir décomposer l'amorceur thermique.

a) Amorçage de la réaction de polymérisation par voie photochimique

○ *Spectres d'absorption*

Dans notre formulation dual-cure, deux types de sels de sulfonium sont utilisés. Ces molécules sont connues pour absorber la lumière et libérer un acide capable d'amorcer une réaction de polymérisation cationique. Cependant, nous voulons amorcer cette réaction par l'intermédiaire de notre photoamorceur, TAS[SbF_6^-], et non par l'action d'un sel de sulfonium thermique. Ainsi, nous devons étudier les spectres d'absorption des différents réactifs pour pouvoir choisir une longueur d'onde d'irradiation qui est uniquement absorbée par le photoamorceur. Les spectres d'absorption UV-visible de chaque sel de sulfonium sont présentés sur la Figure 81.

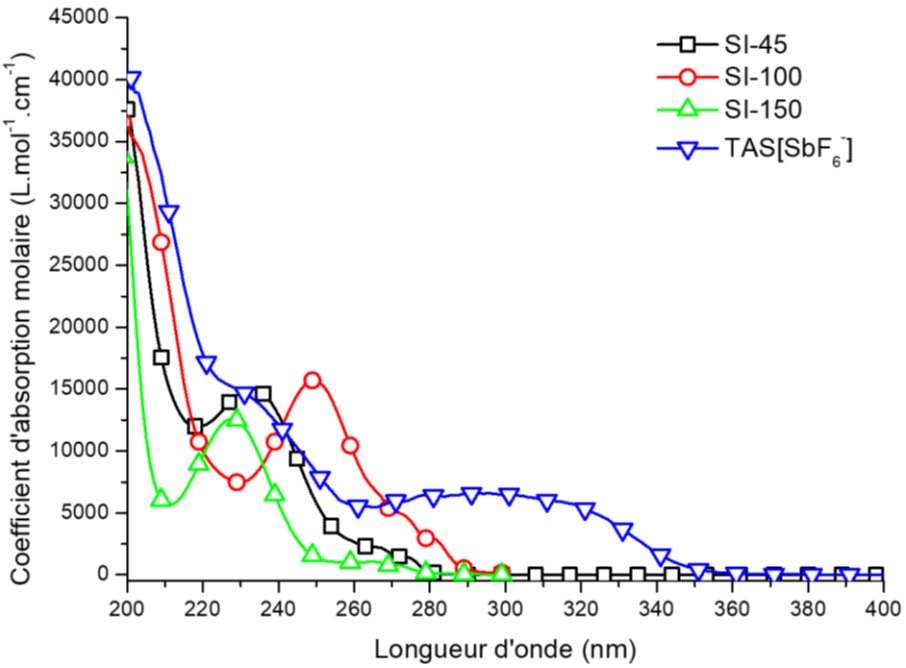


Figure 81 Spectres d'absorption UV-visible des sels de sulfonium thermiques dans l'acétonitrile

Le TAS[SbF_6^-] présente un domaine d'absorption bien plus étendu que celui des sels de sulfonium thermiques. Cette particularité est due aux groupements chromophores aromatiques liés à l'atome de souffre. Ces derniers permettent au photoamorceur d'absorber la lumière au-delà

de 300 nm ($\varepsilon_{365\ nm}$ TAS[SbF_6^-] : 62 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$). A l'inverse, les groupements aliphatiques des sels de sulfonium thermiques ne permettent pas d'absorber une longueur d'onde supérieure à 300 nm (λ_{max} SI-45 : 233 nm ; λ_{max} SI-100 : 249 nm ; λ_{max} SI-150 : 228 nm). Pour irradier uniquement le photoamorceur, nous choisissons de travailler avec une LED dont la longueur d'onde d'émission est centrée sur 365 nm.

- *Réaction de photopolymérisation*

Cette lampe est utilisée pour étudier la réaction de photopolymérisation de la Genomer 7210 en présence des sels de sulfonium TAS[SbF_6^-] ou SI-45. Ces derniers sont dissous dans la résine époxyde puis ces formulations sont déposées, sous forme d'un film de 12 µm, sur une pastille de KBr. Ces échantillons sont ensuite irradiés par la LED 365 nm (230 mW/cm^2) pendant 300 s (voir spectre d'émission en Annexe 5). Le taux de conversion des monomères est suivi par RT-FTIR grâce à la bande infrarouge des époxydes située à 789 cm^{-1}. Un échantillon de référence sans sel de sulfonium est également analysé. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 82.

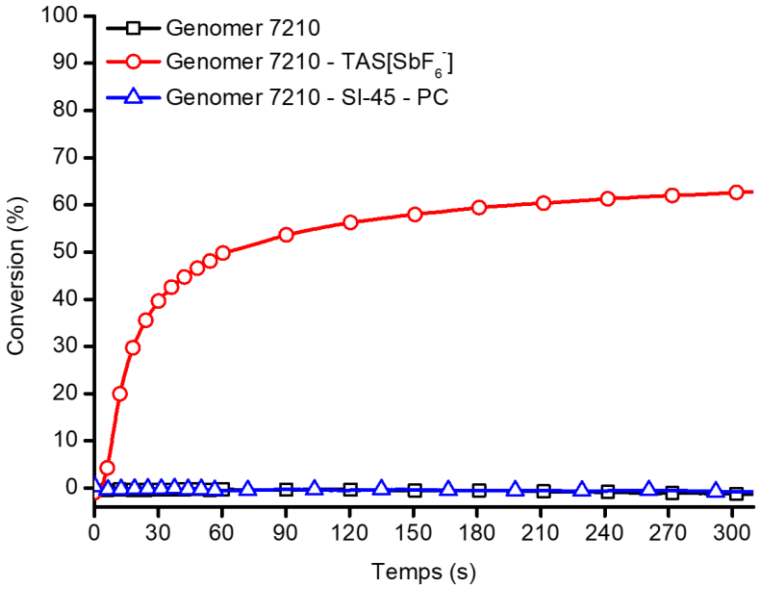


Figure 82 Suivi par RT-FTIR de la réaction de photopolymérisation de la Genomer 7210 en présence de sel de sulfonium
Formulations : Genomer 7210 (100) parts massiques ; Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] (100 - 1) parts massiques
Genomer 7210 - SI-45 - PC (100 - 0,5 - 1,5) parts massiques
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 12 µm - Température ambiante - Échantillon déposé sur une pastille de KBr
LED 365 nm : 230 mW/cm^2 - 300 s d'irradiation - Bande IR époxyde : 789 cm^{-1}

Les résultats correspondant à ces expérimentations sont compilés dans le Tableau 26.

Tableau 26 Suivi par RT-FTIR de la réaction de photopolymérisation de la Genomer 7210 en présence de sel de sulfonium
Formulations : Genomer 7210 (100) $_{parts\ massiques}$; Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] (100 - 1) $_{parts\ massiques}$
Genomer 7210 - SI-45 - PC (100 - 0,5 - 1,5) $_{parts\ massiques}$
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 12 µm - Température ambiante - Échantillon déposé sur une pastille de KBr
LED 365 nm : 230 mW/cm² - 300 s d'irradiation - Bande IR époxyde : 789 cm^{-1}

Formulations	Conversion (%)	Rc_{max} (%.s^{-1})
Genomer 7210 (100)$_{parts\ massiques}$	0	0
Genomer 7210 – TAS[PF6-] (100 – 1)$_{parts\ massiques}$	63	1,7
Genomer 7210 – SI-45(100 – 0,5)$_{parts\ massiques}$	0	0

Pour la formulation de référence, aucune réaction de photopolymérisation n'est observée. Ce constat est également valable pour la formulation contenant le SI-45. Ce sel de sulfonium, lorsqu'il est irradié par la LED 365 nm, n'amorce pas de réaction de polymérisation. À l'inverse, la formulation contenant le TAS[SbF_6^-] photopolymérise efficacement. Le taux de conversion des fonctions époxydes atteint 63 % au bout de 300 s. Bien que le recouvrement entre les spectres d'absorption du TAS[SbF_6^-] et d'émission de la LED 365 nm soit faible, la polymérisation est quand même amorcée par voie photochimique.

Si une formulation contenant un mélange de TAS[SbF_6^-] et de SI-45 est irradiée par une LED 365 nm, alors ce sera uniquement le photoamorceur qui amorcera la polymérisation la résine.

b) Dégagement de chaleur induit par la réaction de photopolymérisation

La réaction de polymérisation est un phénomène exothermique. Nous cherchons à utiliser cette libération d'énergie pour décomposer nos sels de sulfonium thermiques et ainsi amorcer un front de polymérisation thermique. La quantification de ce dégagement de chaleur permet de déterminer une concentration optimale en photoamorceur pour notre système dual-cure.

Pour ce faire, une série d'échantillons est préparée en dissolvant des quantités croissantes de TAS[SbF_6^-] dans de la résine Genomer 7210, ainsi qu'une formulation de référence sans photoamorceur. Ces échantillons sont irradiés par une LED 365 nm (250 mW/cm²) pendant 60 s. Pour chaque expérimentation, la température surfacique de la formulation est suivie en temps réel par une caméra thermique.

Un exemple d'évolution de la température d'un échantillon en fonction du temps est présenté sur la Figure 83.

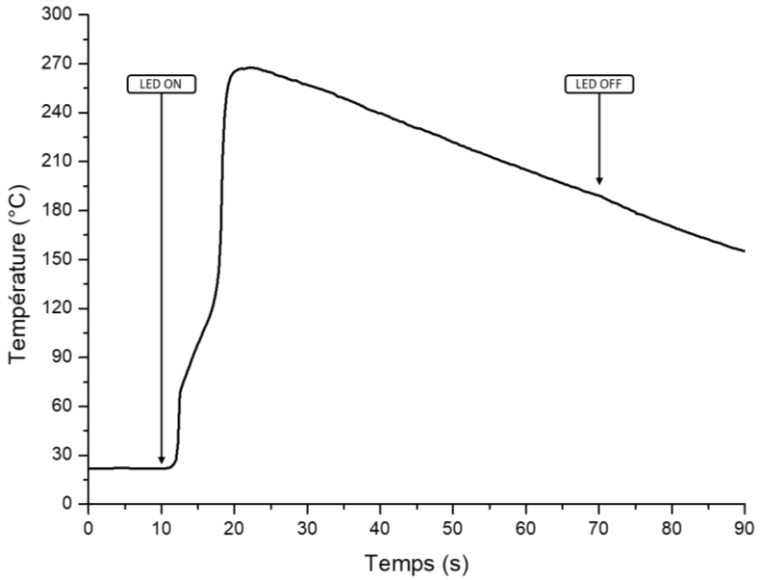


Figure 83 Évolution de la température d'une formulation Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] irradiée par une LED 365 nm
Échantillon : 0,5g : Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] (100 - 1) parts massiques
Irradiation : LED 365 nm (250 mW/cm²) - 60 s - Zone irradiée : 1 cm²
Mesure de la température surfacique : Caméra IR

Dès lors que l'irradiation commence, la photopolymérisation de la résine entraine une augmentation rapide de la température en surface de la formulation. Cette dernière atteint une valeur maximale qui marque la fin de la réaction de polymérisation. Après cela, la température du polymère décroît lentement, ce phénomène est lié à la dissipation de la chaleur.

Pour chaque échantillon, nous relevons la température de surface maximale ainsi que le temps pour l'atteindre. Nous réalisons ces essais avec des proportions de TAS[SbF_6^-] allant de 0 à 3 parts massiques. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la Figure 84.

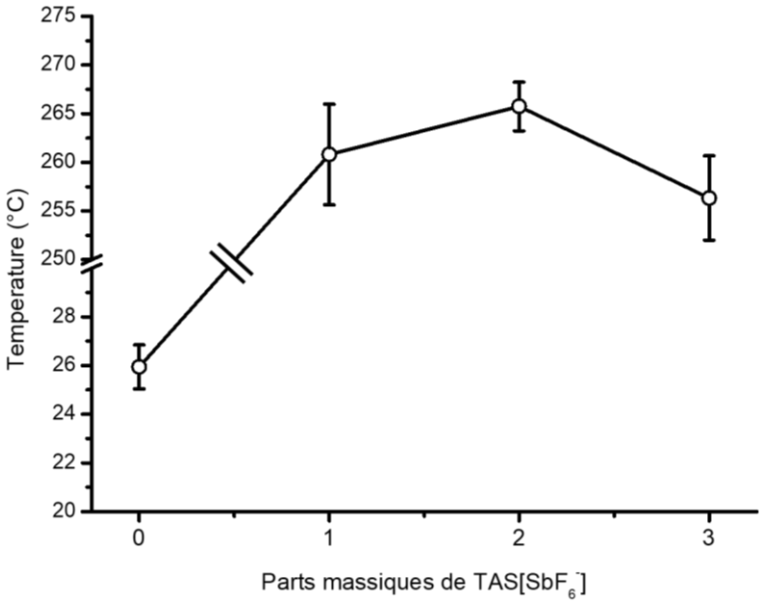


Figure 84 Température de surface maximale durant l'irradiation par une LED 365 nm d'un échantillon de Genomer 7210 en fonction de la proportion de TAS[SbF_6^-]
Échantillon : 0,5g : Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] (100 - X) parts massiques
Irradiation : LED 365 nm (250 mW/cm²) - 60 s - Zone irradiée : 1 cm² - Mesure de la température surfacique : Caméra IR

Les résultats correspondant à ces expérimentations sont compilés dans le Tableau 27.

Tableau 27 Température de surface maximale après l'irradiation par une LED 365 nm d'un échantillon de Genomer 7210 en fonction de la proportion de TAS[SbF_6^-]
Échantillon : 0,5g : Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] (100 - X) parts massiques
Irradiation : LED 365 nm (250 mW/cm²) - 60 s - Zone irradiée : 1 cm² - Mesure de la température surfacique : Caméra IR

Parts massiques de TAS[SbF_6^-]	T_{max}(°C)	Temps à T_{max} (s)
0	26 ± 1	60 ± 1
1	261 ± 5	14 ± 2
2	266 ± 3	9 ± 1
3	256 ± 4	8 ± 1

En l'absence de photoamorceur, la température de l'échantillon reste proche de la température ambiante : 26°C. La température maximale de la formulation est atteinte à la fin de la période d'irradiation. Dès lors que les échantillons contiennent du TAS[SbF_6^-], la température maximale des formulations dépasse aisément les 250°C. Cette valeur reste stable quelle que soit la concentration en photoamorceur. Cependant, le temps pour l'atteindre décroît avec l'augmentation de la concentration en TAS[SbF_6^-]. Ce temps est d'ailleurs bien inférieur au temps d'irradiation des échantillons.

Nous avons donc montré que la photopolymérisation des époxydes était amorcée uniquement grâce à la présence du photoamorceur et que cette réaction permet d'échauffer rapidement la résine jusqu'à des températures supérieures à 250°C.

B) Réaction de polymérisation thermique de la résine époxyde

a) Réactivité thermique des sels de sulfonium thermiques

Pour continuer la caractérisation de notre système dual-cure, nous devons déterminer les propriétés thermiques des sels de sulfonium thermiques. Pour ce faire, nous préparons des formulations de sels de sulfonium dissous dans de la Genomer 7210. Ces échantillons sont étudiés par DSC sur une plage d'analyse allant de 10°C à 250°C. Les thermogrammes correspondant à ces analyses sont présentés sur la Figure 85.

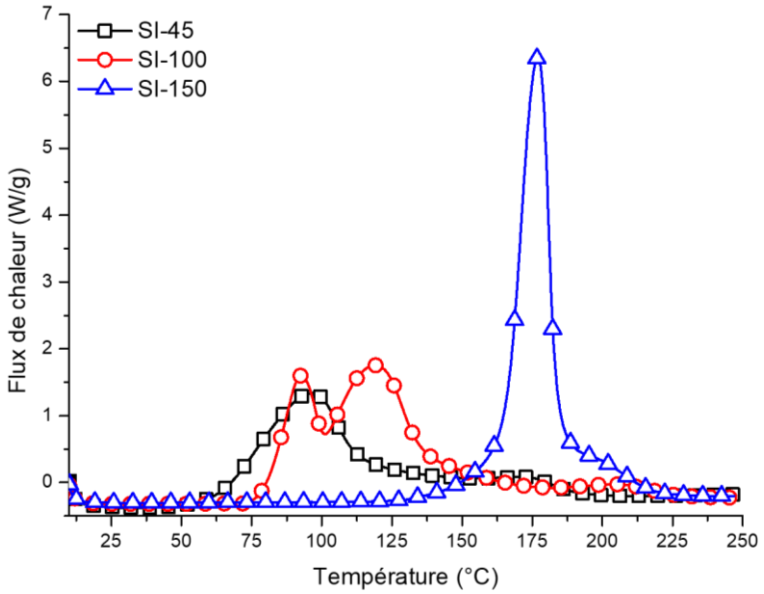


Figure 85 Analyses par DSC de la réaction de polymérisation de la Genomer 7210 en présence de sel de sulfonium thermique
Formulations : Genomer 7210 - Sel de sulfonium thermique - PC (100 - 0,5 - 1,5) parts massiques
Protocole DSC : 10°C → 250°C ; 10°C/min

Les résultats correspondant à ces expérimentations sont compilés dans le Tableau 28.

Tableau 28 Analyses par DSC de la réaction de polymérisation de la Genomer 7210 en présence de sel de sulfonium thermique
Formulations : Genomer 7210 - Sel de sulfonium - PC (100 - 0,5 - 1,5) parts massiques
Protocole DSC : 10°C → 250°C ; 10°C/min

Sel de sulfonium thermique	Température Début de l'exotherme (°C)	Température Fin de l'exotherme (°C)	Enthalpie de polymérisation (J/g)
SI-45	62	≈ 200	479
SI-100	80	≈ 230	617
SI-150	164	≈ 225	639

Chaque sel présente une température d'amorçage donnée. Cette dernière correspond à la température d'apparition de l'exotherme de polymérisation et est liée à la structure de la molécule. Le SI-45 amorce la polymérisation de la résine à partir de 60°C. Les autres sels se décomposent à des températures plus élevées, respectivement 80°C et 164°C pour le SI-100 et le

SI-150. La température marquant la fin de la réaction de polymérisation est, quant à elle, plus approximative et se situe vers 200°C pour le SI-45 et vers 230°C pour le SI-100 et le SI-150.

L'enthalpie de polymérisation entre les sels est également différente. Ainsi, celle de la formulation contenant du SI-45 (479 J/g) est plus faible que celles contenant du SI-100 ou du SI-150 (≈ 620 J/g) ce qui traduit une meilleure réaction de polymérisation de la Genomer 7210 avec ces deux derniers sels. Une température d'amorçage faible s'obtient au détriment de l'efficacité de la réaction de polymérisation.

Ces sels permettent donc de polymériser la résine époxyde par voie thermique. Parmi les trois molécules étudiées, le SI-45 présente la température d'amorçage la plus faible. À noter que, pour tous les sels thermiques étudiés, les températures d'amorçage sont inférieures à la température atteinte lors de la photopolymérisation de la résine. Nous pouvons donc supposer que la chaleur dégagée par cette réaction pourrait être suffisante pour décomposer ces sels.

b) Stabilité thermique des sels de sulfonium thermiques

Pour élaborer notre système dual-cure, nous voulons également utiliser un amorceur thermique latent afin de maximiser la durée de vie de nos formulations. Pour y parvenir, le sel de sulfonium thermique doit être stable sur une longue période de temps lorsqu'il est dissous dans de la résine époxyde. Pour étudier ce paramètre, nous suivons l'évolution de la température d'une formulation en fonction du temps grâce à un thermocouple de type K. Comme dans le chapitre III - Partie II - A), nous considérons que la durée de vie de la résine correspond au temps que met la formulation pour atteindre sa température maximale. Nous mesurons la stabilité thermique d'une formulation contenant le sel de sulfonium le plus réactif (SI-45) et nous la comparons à celle d'un système peu stable, en l'occurrence la technologie époxyde - TPP. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure 86.

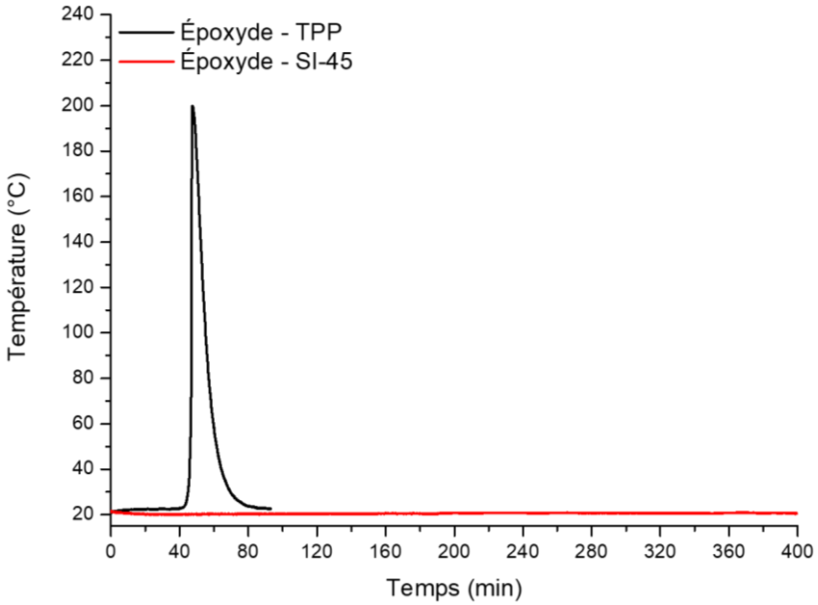


Figure 86 Stabilité thermique d'une formulation époxyde - TPP et d'une formulation époxyde - SI-45
Formulation époxyde - TPP : TPP - PC - Lutidine - IBVE - OXT - Genomer 7210 (2,5 - 10 - 0,2 - 2,5 - 12,7 - 72) parts massiques
Formulation époxyde - SI-45 : Genomer 7210 - SI-45 - PC (100 - 0,5 - 1,5) parts massiques
Mesures obtenues à température ambiante en l'absence de lumière avec un thermocouple de type K

La stabilité thermique de chacune des formulations est très différente. Pour la technologie époxyde - TPP, la durée de vie est d'environ 47 minutes avec un échauffement de la formulation à plus de 200°C. Durant cette période de dégagement de chaleur, l'échantillon passe d'un état liquide à un état solide en quelques minutes.

À l'inverse, la température de la formulation époxyde - SI-45 reste stable durant plus de 400 minutes. Une gélification lente de la résine est observée, toutefois la formulation reste liquide pendant toute la durée de l'étude. Ainsi, bien qu'il soit très réactif lorsqu'il est échauffé, le SI-45 reste stable à température ambiante durant plusieurs heures.

C) Réaction de polymérisation thermique photoinduite de la résine époxyde

Grâce aux expérimentations précédentes, nous avons mis en évidence que la réaction de photopolymérisation de la Genomer 7210 amorcée par le sel de sulfonium aromatique dégage une quantité importante de chaleur. Par ailleurs, les sels de sulfonium thermiques se décomposent et amorcent la réaction de polymérisation de la résine dès lors qu'ils atteignent une certaine température. La suite de cette partie a pour but d'étudier la possibilité d'amorcer la décomposition des sels de sulfonium thermiques grâce à la chaleur dégagée par la réaction de photopolymérisation. Comme nous l'avons vu précédemment, 1 part massique de TAS[SbF_6^-] est suffisante pour atteindre une température de 250°C durant l'étape de photopolymérisation. Nous conservons donc cette proportion pour les essais suivants.

Nous préparons des formulations contenant chacune différentes proportions de sels de sulfonium thermiques. Ces dernières sont coulées dans la rainure (10 x 10 x 4 mm) d'un moule en polytétrafluoroéthylène posé à plat. La résine est irradiée sur une zone d'1 cm². Un cache-lumière est posé sur le moule afin d'empêcher la lumière d'irradier une autre zone de l'échantillon. Si un front de polymérisation est amorcé, celui-ci se propage jusqu'à l'autre extrémité de la rainure. La caméra thermique filme la rainure par le dessus et peut suivre le déplacement du front en fonction du temps. Dans la zone de mesure, le front de polymérisation n'interagit pas avec la lumière de la LED. La polymérisation observée par la caméra est donc entièrement réalisée par voie thermique. Ce montage expérimental est présenté sur la Figure 87.

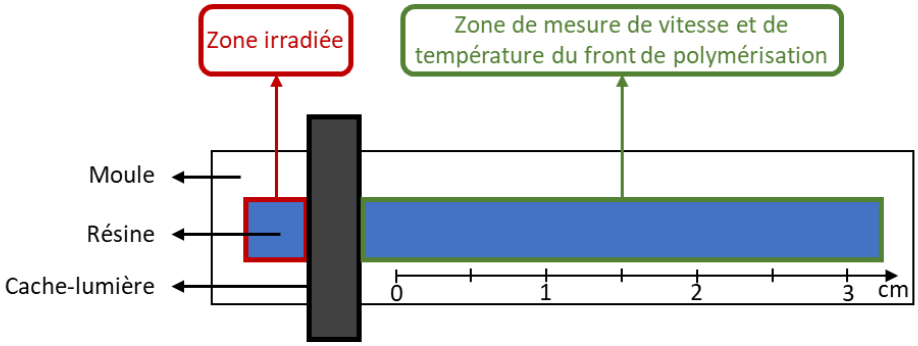


Figure 87 Schéma du montage expérimental de mesure du front de polymérisation Point de vue de la caméra thermique

À la fin de l'expérimentation, si un front de polymérisation a réticulé toute la formulation, le polymère peut être retiré de la rainure en un seul morceau. La Figure 88 présente un échantillon réticulé via un front de polymérisation.



Figure 88 Échantillon de polymère réticulé via un front de polymérisation (épaisseur : 4 mm) Formulation : Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] - SI-45 - PC (100 - 1 - 0,5 - 1,5) parts massiques

Ce protocole expérimental est utilisé pour mesurer la température du front de polymérisation ainsi que sa vélocité de déplacement.

La Figure 89 est un exemple de résultats obtenus avec la formulation Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] - SI-45 - PC (100 - 1 - 1 - 3) $_{parts\ massiques}$.

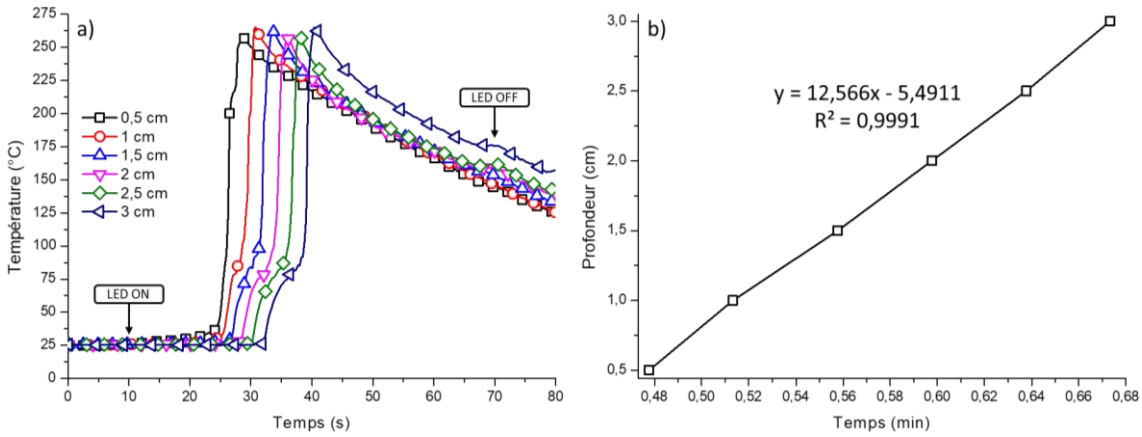


Figure 89 a) Déplacement du front de polymérisation en fonction du temps dans la profondeur de l'échantillon b) Coordonnées spatio-temporelles du front de polymérisation
Formulation : Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] - SI-45 - PC (100 - 1 - 1 - 3) $_{parts\ massiques}$
Irradiation : LED 365 nm - 250 mW - 60 s - Zone irradiée : 1 cm²
Mesure de la température surfacique : Caméra IR

Le graphique a) représente l'évolution de la température de la résine à différentes profondeurs en fonction du temps. Il est possible de suivre le déplacement du front de polymérisation en relevant la température maximale de chacune des courbes. Dans notre exemple, cette dernière est stable durant toute la durée de l'analyse. En exprimant le temps pour atteindre la température maximale en fonction de la profondeur, comme sur le graphique b), il est possible de déterminer la vélocité de déplacement de la réaction de polymérisation. Comme pour la température du front de polymérisation, cette dernière est stable dans le temps. Cette réaction dégage donc assez d'énergie pour s'autoentretenir jusqu'à la polymérisation complète de la résine.

Ce type d'expérimentation est réalisé sur une série de formulations avec des concentrations en sels de sulfonium thermiques variables. Les résultats obtenus avec le SI-45 sont présentés sur la Figure 90.

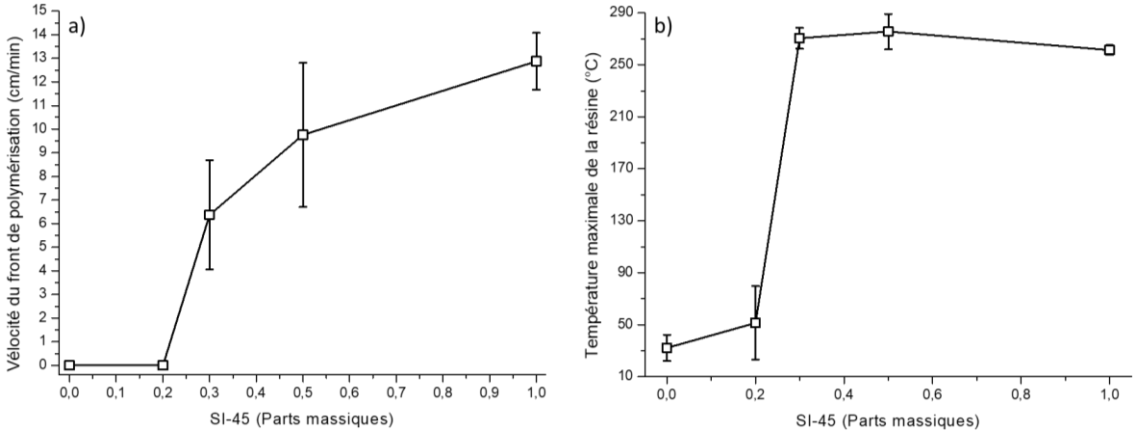


Figure 90 a) Vélocité du front de polymérisation de la Genomer 7210 en fonction de la quantité de SI-45
b) Température maximale de la résine en fonction de la quantité de SI-45
Formulation : Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] - SI-45 - PC (100 - 1 - X - 3X) $_{parts\ massiques}$
Irradiation : LED 365 nm - 250 mW - 60 s - Zone irradiée : 1 cm²
Mesure de la température surfacique : Caméra IR

Pour les concentrations 0 et 0,2 part massique de SI-45, aucun front de polymérisation n'est observé. Nous avons cependant constaté une augmentation de la température maximale de la résine. Ce comportement s'explique par le fait que la photopolymérisation dégage plus de chaleur en présence de SI-45. Cette chaleur supplémentaire se diffuse ensuite dans toute la résine. Cependant, l'augmentation de température du milieu n'est pas assez importante pour amorcer un front de polymérisation.

À partir de 0,3 part massique de SI-45, un front de polymérisation est amorcé et celui-ci réticule toute la résine présente dans la rainure. Plus la concentration en sel de sulfonium thermique est élevée, plus la vélocité du front est importante. Ainsi, avec 1 part massique de SI-45, il se déplace à une vitesse de presque 13 cm/min. En outre, la température du front n'est pas influencée par la concentration en amorceur et se situe à une moyenne de 270°C. Les résultats précédents, ainsi que ceux obtenus avec les sels SI-100 et SI-150 sont compilés dans le Tableau 29.

Tableau 29 Vélocité du front de polymérisation thermique photoinduit et température maximale d'une formulation Genomer 7210 - Sel de sulfonium
Formulations : Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] - Sel de sulfonium thermique - PC (100 - 1 - X - 3X) $_{parts\ massiques}$
Irradiation : LED 365 nm - 250 mW - 60 s - Zone irradiée : 1 cm²
Mesure de la température surfacique : Caméra IR - N.M. : non mesurable, le front de polymérisation n'est pas amorcé

	SI-45					SI-100		SI-150	
SI-45 / SI-100 / SI-150 (parts massiques)	0	0.2	0.3	0.5	1	0.5	1	3	5
Vélocité du front de polymérisation (cm/min)	N.M	N.M	6.4 ± 2.3	9.8 ± 3.1	12.9 ± 1.2	N.M	6.2 ± 4.2	N.M	N.M
Température maximale de la résine (°C)	32 ± 10	51 ± 28	270 ± 8	276 ± 14	261 ± 4	59 ± 28	255 ± 21	33 ± 13	37 ± 12

Les sels de sulfonium présentent chacun des comportements différents. Le SI-150 n'est pas capable d'amorcer un front de polymérisation, même avec une concentration en sel très importante. Le SI-100 permet d'en obtenir un se déplaçant à plus de 6 cm/min avec une

concentration en amorceur d'une part massique, mais à des concentrations plus faibles il est inefficace. Le SI-45 est le sel qui réagit le plus efficacement. Comme vu précédemment, il amorce un front stable à partir de 0,3 part massique. Cet ordre de réactivité (SI-45 > SI-100 > SI-150) est cohérent avec les résultats obtenus par DSC.

Nous avons donc réussi à amorcer un front de polymérisation thermique photoinduit. La concentration en sel de sulfonium thermique influence sa vitesse de déplacement. Parmi les réactifs étudiés, c'est le SI-45 qui présente les meilleurs résultats.

III. FABRICATION ET CARACTÉRISATION D'UN PHOTOCOMPOSITE

Jusqu'à présent, notre système dual-cure a été étudié avec de la résine époxyde non chargée. Pour polymériser un photocomposite opaque, il est nécessaire de poursuivre l'étude en prenant en compte l'effet de la présence des renforts sur l'amorçage et la propagation du front de polymérisation thermique photoinduit.

A) Polymérisation thermique photoinduite en milieu chargé

Pour simuler la présence de renforts dans la formulation, nous remplaçons une partie de la résine époxyde par une charge inerte. Pour remplir ce rôle, nous décidons d'utiliser de la poudre de carbone micronisée. Cette dernière partage les mêmes propriétés physiques que les fibres de carbone, notamment son opacité. Pour ces expérimentations, nous utilisons le SI-45 comme amorceur thermique (concentrations variables) et le TAS[SbF_6^-] (concentration fixe d'une part massique) comme photoamorceur. Nous conservons le montage permettant de mesurer la vitesse et la température du front de polymérisation présenté sur la Figure 87.

Nous nous sommes très vite retrouvés devant un problème. Même avec une très faible proportion de carbone (25 $\%_m$), l'amorçage d'un front de polymérisation est impossible. Le carbone bloque la propagation de la lumière dans la résine, ce qui restreint la réaction de photopolymérisation à l'extrême surface de l'échantillon. Dans les expérimentations précédentes, la photopolymérisation se faisait sur toute la profondeur de la zone d'irradiation (4 mm), ce qui favorisait grandement le dégagement de chaleur. Pour éviter ce problème, nous avons décidé de couler de la résine chargée en carbone dans la zone de mesure et de la résine non chargée en carbone dans la zone d'irradiation. La concentration en amorceur thermique et en photoamorceur reste strictement identique entre les deux zones. En procédant de la sorte, les mesures relatives au front de polymérisation (vélocité, température) sont bien influencées par la présence de carbone. Nous avons remplacé 25 $\%_m$ puis 50 $\%_m$ de la Genomer 7210 par du carbone. Les résultats obtenus avec ces essais sont compilés dans le Tableau 30.

Tableau 30 Vélocité et température du front de polymérisation thermique photoinduit d'une formulation Genomer 7210 - Sel de sulfonium chargée avec de la poudre de carbone
Formulation : Genomer 7210 + Carbone - TAS[SbF_6^-] - SI-45 (100 - 1 - X) $_{parts\ massiques}$
Irradiation : LED 365 nm - 250 mW - 60 s - Zone irradiée : 1 cm² (non chargée en carbone)
Mesure de la température surfacique : Caméra IR ; N.M. : non mesurable, le front de polymérisation n'est pas amorcé

TAS[SbF_6^-] = 1 part massique	Genomer 7210 / Carbone 75/25 (massique)	Genomer 7210 / Carbone 50/50 (massique)		
	SI-45 = 1 part massique	SI-45 = 1 part massique	SI-45 = 2 parts massiques	SI-45 = 3 parts massiques
Vélocité du front de polymérisation (cm/min)	13. 5 ± 4.8	N.M	14.2 ± 6.7	19.4 ± 10.8
Température du front de polymérisation (°C)	256 ± 18	N.M	218 ± 25	224 ± 22

Le remplacement de 25 $\%_m$ de résine époxyde par du carbone ne semble pas affecter la propagation du front de polymérisation. En effet, avec une part massique de SI-45, la vitesse de déplacement du front ainsi que sa température (13,5 cm/min ; 256°C) sont comparables à celles obtenues avec les essais sans carbone (12,9 cm/min ; 261°C).

Avec 50 $\%_m$ de carbone, les résultats sont en revanche bien différents. Avec une part massique de SI-45, aucun front de polymérisation n'est observé. Cette absence de réaction est due à l'importante proportion de carbone dans le milieu. En remplaçant la résine il réduit, proportionnellement à sa quantité, la chaleur libérée dans le milieu par la réaction de polymérisation des époxydes. Cette baisse de la réactivité se traduit par une plus faible augmentation de la température de la formulation, qui n'est alors pas suffisante pour amorcer une décomposition autoentretenue du SI-45.

Pour solutionner ce problème, nous avons augmenté la concentration en amorceur thermique. Avec des proportions de deux et trois parts massiques, un front de polymérisation est de nouveau observé. Sa vitesse de déplacement croît avec l'augmentation de la concentration en amorceur thermique : 14,2 cm/min avec deux parts massiques de SI-45 ; 19,4 cm/min avec trois parts massiques de SI-45. Cependant, la température du front est plus faible (environ 220°C) que celle mesurée lors des essais à 25 $\%_m$ de carbone (environ 260°C) à cause de la forte teneur en carbone de la formulation.

Il est donc possible d'amorcer un front de polymérisation thermique dans un milieu très fortement chargé en carbone. Pour y parvenir, il est nécessaire d'augmenter la proportion d'amorceur thermique dans le milieu pour pallier la baisse de réactivité de la résine chargée.

B) Élaboration et caractérisation d'un photocomposite

a) Photopolymérisation d'un matériau composite opaque

Au vu des résultats obtenus avec la poudre de carbone, nous décidons de fabriquer un photocomposite avec des tissus de carbone. Pour ce faire, nous choisissons une armure taffetas dont le grammage équivaut à 204 g/m² (3K ; Référence : TEXINDUSTRIA™ CC202 de la marque

Saati) dans laquelle nous découpons huit plis aux dimensions de 2 cm par 15 cm. Nous décidons de mettre en forme le matériau avec un procédé de compactage sous vide. Ne disposant pas d'une grande quantité de réactifs, nous imprégnons manuellement les plis au pinceau en veillant à avoir un taux de résine d'environ 50 $\%_m$. Ces plis sont ensuite empilés les uns sur les autres. Une couche de tissu d'arrachage en fibres de polyamide puis une grille d'infusion viennent recouvrir l'empilement. Le montage est enfin recouvert d'une bâche étanche permettant de mettre sous vide l'assemblage et ainsi compacter les renforts. Pour suivre l'évolution de la température entre les plis, trois thermocouples de type K sont placés entre les couches de carbone. Ce montage, ainsi que l'agencement des constituants du composite sont présentés sur la Figure 91.

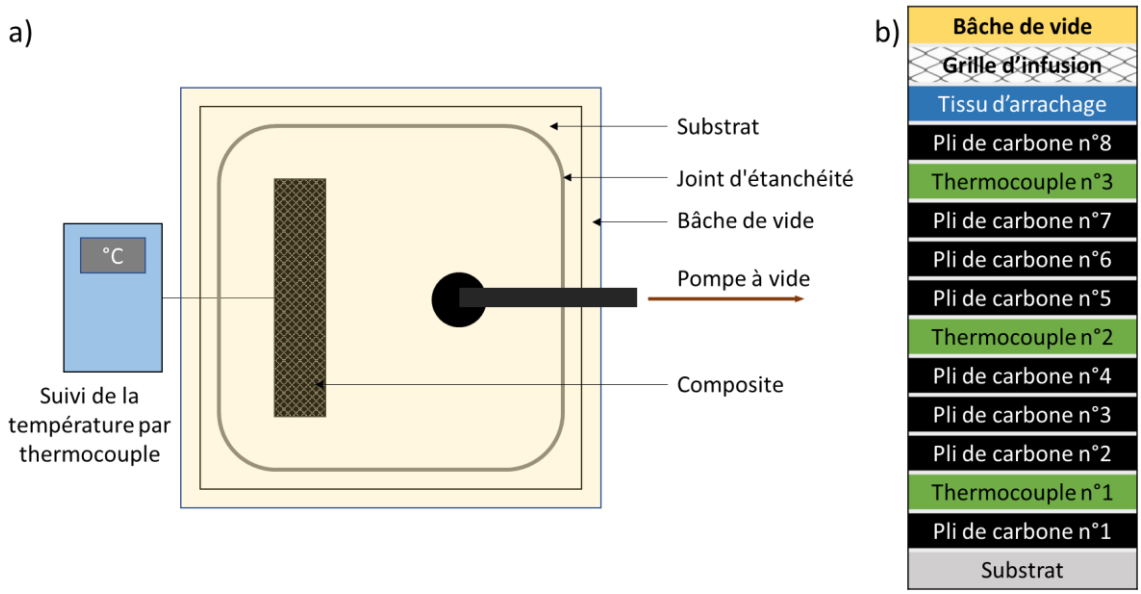


Figure 91 a) Schéma du montage servant à fabriquer des photocomposites (vue de dessus) b) Structure et agencement des différents constituants du composite

Il faut noter qu'une fois que le montage est mis sous vide, la résine imprègne naturellement le tissu d'arrachage et la grille d'infusion. Cette couche de surface translucide permet d'amorcer plus facilement la réaction de photopolymérisation. Elle joue un rôle analogue à celui de la résine non chargée (au niveau de la zone d'irradiation) des expérimentations précédentes.

Pour amorcer la réaction de polymérisation, nous utilisons une LED 365 nm FireJet de la marque Phoseon. Sa fenêtre d'émission est aux mêmes dimensions que les plis de carbone : 2 cm par 15 cm. L'échantillon est irradié durant 300 s à une puissance de 125 mW/cm². Nous réalisons plusieurs essais d'imprégnation avec des formulations différentes afin de différencier le rôle de chacun des constituants sur la réaction de polymérisation. Une augmentation brutale de la température du composite est le signe que le front de polymérisation est amorcé.

L'évolution, en fonction du temps, de la température du thermocouple n°3 de chaque échantillon est représentée sur la Figure 92.

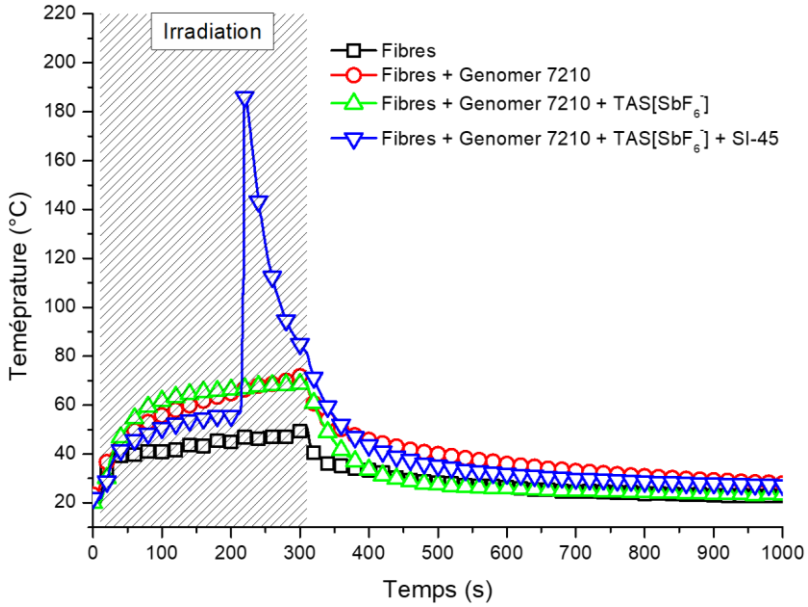


Figure 92 Évolution de la température du composite en fonction du temps
Formulations : Genomer 7210 (100) parts massiques ; Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] (100 - 1) parts massiques ;
Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] - SI-45 - PC (100 - 1 - 3 - 9) parts massiques
Thermocouple de type K n°3 ; Irradiation : LED 365 nm - 125 mW/cm² - 300 s

Lorsqu'ils sont irradiés, les tissus de carbone non imprégnés absorbent la lumière et s'échauffent jusqu'à atteindre une température maximale de 50°C. L'imprégnation des fibres par de la Genomer 7210 favorise la diffusion de la chaleur, ce qui se traduit par une augmentation de la température maximale : environ 70°C. Ce comportement est légèrement différent en présence de TAS[SbF_6^-] : la résine polymérise en surface, mais reste liquide en profondeur.

L'ajout de SI-45 dans la formulation change le profil thermique de l'analyse. Après 200 s d'irradiation, une augmentation rapide et intense de la température est observée. La couche supérieure du composite atteint presque 190°C. Cette température maximale est, de loin, bien supérieure à celle observée avec les autres échantillons. Ce phénomène correspond à l'amorçage de la réaction de polymérisation thermique. Pour savoir si cette réaction de polymérisation s'est propagée dans l'épaisseur de l'échantillon, il faut s'intéresser aux températures maximales de tous les thermocouples. Ces dernières sont, pour chaque échantillon, reportées dans le Tableau 31.

Tableau 31 Températures maximales mesurées par les trois thermocouples de types K de chaque échantillon

Échantillon	Température maximale (°C)		
	Thermocouple n°1	Thermocouple n°2	Thermocouple n°3
Fibres	49	53	52
Fibres - Genomer 7210	62	65	72
Fibres - Genomer 7210 - TAS[PF_6^-]	61	64	70
Fibres - Genomer 7210 - TAS[PF_6^-] - SI-45 - PC	198	203	187

Pour les échantillons n'utilisant pas d'amorceur thermique, la température du composite décroît à mesure que l'on s'éloigne de la surface irradiée. Ce phénomène s'explique par le fait que toute la lumière émise par la LED est absorbée par la surface de l'échantillon. La température du premier pli augmente et la chaleur se diffuse depuis la surface vers la profondeur du matériau. La présence de résine liquide favorise cette diffusion, ce qui explique les températures plus élevées des tissus imprégnés.

À l'inverse, pour l'échantillon comportant du SI-45, la température reste élevée et stable dans toute l'épaisseur de l'assemblage. Ce comportement démontre que la source de chaleur responsable de l'élévation de la température du composite provient de la décomposition de l'amorceur thermique, homogènement réparti dans tout l'échantillon.

Ces résultats démontrent bien que, en présence de SI-45, un front de polymérisation thermique d'une température de presque 190°C traverse l'échantillon dans toute sa profondeur. Cette observation est corroborée par l'aspect de l'échantillon lorsqu'il est sorti du montage. Ce dernier est rigide et totalement durci sur chaque face. Notre système dual-cure est donc capable de réticuler un matériau composite opaque dans toute sa profondeur grâce à un front de polymérisation thermique photoinduit.

b) Caractérisations thermomécaniques d'un photocomposite

o *Analyse par DSC modulée*

Les propriétés thermiques de l'échantillon sont étudiées par DSC modulée. L'analyse est effectuée selon une rampe de température croissante sinusoïdale de 1,5°C toutes les 60 s. La rampe d'analyse thermique s'étend de - 80°C → 250°C à une vitesse de chauffe de 2°C/minute. Ces résultats sont présentés sur la Figure 93.

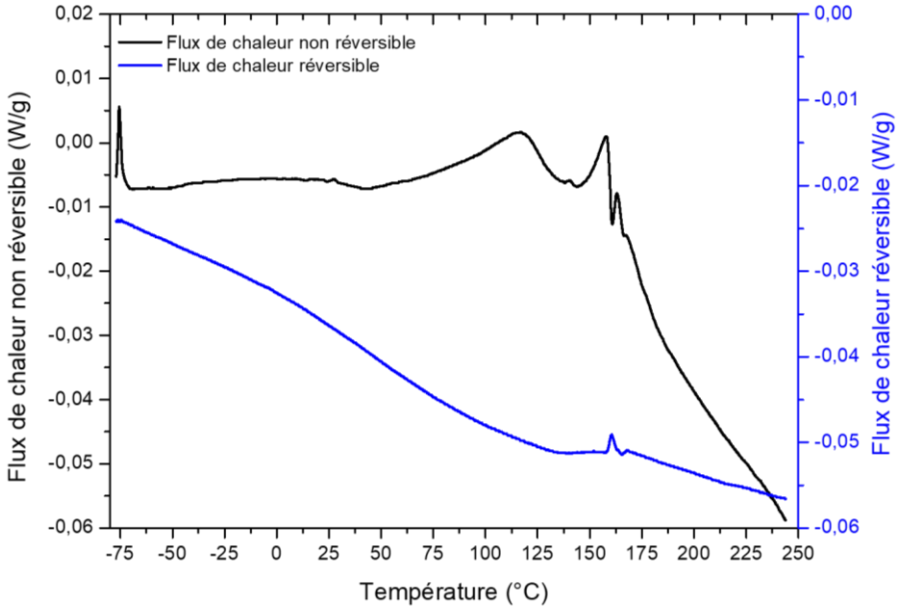


Figure 93 Analyses par DSC modulée du photocomposite
Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] - SI-45 - PC (100 - 1 - 3 - 9) $_{parts\ massiques}$
Protocole DSC modulée : - 80°C → 250°C ; 3°C/min - Modulation : 1,5°C toutes les 60 s
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

Cette analyse nous apprend deux choses. Tout d'abord, la température de transition vitreuse de la matrice, mesurée sur la courbe de flux de chaleur réversible, se situe vers 43°C. Bien que faible pour ce genre de résine, cette valeur explique l'aspect rigide du matériau à température ambiante. Ensuite, un exotherme de polymérisation résiduelle, mesuré sur la courbe de chaleur non réversible, est observé au-delà de 50°C. Cela signifie qu'il reste dans le polymère des fonctions époxydes qui n'ont pas été polymérisées. Ainsi, même si la température du front de polymérisation dépasse les 190°C, celui-ci n'est pas assez efficace pour polymériser l'ensemble des fonctions réactives de la formulation. Une post-polymérisation thermique permettrait de terminer la réaction de polymérisation, ce qui augmenterait la Tg du photocomposite.

- *Analyse par DMA*

Pour mettre en avant l'effet d'une post-polymérisation thermique sur les propriétés thermomécaniques de notre photocomposite, nous effectuons successivement deux analyses DMA sur un même échantillon. La post-polymérisation est alors réalisée par la rampe de chauffe de la première analyse. Ces expérimentations sont réalisées en mode Single Cantilever sur une plage de température comprise entre - 80°C et 250°C avec une rampe de chauffe de 3°C/min.

Les résultats de cette étude sont compilés dans le Tableau 32.

Tableau 32 Influence de l'étape de post-polymérisation thermique sur les propriétés thermomécaniques du photocomposite
Formulation : Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-] - SI-45 - PC (100 - 1 - 3 - 9) parts massiques
DMA mode single Cantilever - Amplitude : 15 µm - Fréquence : 1 Hz

Photocomposite	Température à la rupture de pente du module de conservation (°C)	Température au maximum du module de perte (°C)	Température au maximum de tangente delta (°C)
Avant post-polymérisation	48	63	91
Après post-polymérisation	101	116	151

L'effet de la post-polymérisation sur les propriétés thermomécaniques est clairement visible : la température de transition vitreuse du photocomposite a presque doublé après cette étape de traitement thermique. Alors que la Tg (estimée par DMA ; Rupture de pente du module de conservation) initiale du matériau est de 48°C, elle atteint 101°C après la post-polymérisation. Ce résultat confirme notre hypothèse selon laquelle le front de polymérisation n'a pas converti l'entièreté des fonctions réactives de la matrice. L'étape de post-polymérisation permet donc d'augmenter les propriétés thermomécaniques du photocomposite.

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La combinaison, au sein d'une même formulation, de sels de sulfonium aliphatiques et aromatiques s'est avérée très efficace pour photopolymériser des composites renforcés par des fibres de carbone. La chaleur dégagée par la réaction de photopolymérisation de la résine époxyde cycloaliphatique sans renfort permet d'atteindre une température supérieure à 250°C. Cet échauffement de la formulation est suffisant pour amorcer la décomposition de l'amorceur thermique latent. Le front de polymérisation thermique photoinduit ainsi généré se propage dans le milieu à des vitesses pouvant dépasser les 13 cm/min. Cette réaction étant autoentretenue, la propagation du front de polymérisation n'est pas dépendante de l'épaisseur de l'échantillon.

Par la suite, l'utilisation de poudre de carbone comme charge inerte chimiquement nous a permis d'étudier et d'optimiser la propagation du front de polymérisation thermique dans un milieu chargé avant de passer à un renfort en tissu de carbone. Cette approche a rendu possible la création d'un photocomposite renforcé par des fibres de carbone avec un taux de renfort de 50 $\%_m$. Le durcissement complet de ce matériau est amorcé par voie photochimique et ne nécessite pas d'étape de post-polymérisation thermique.

Ce système de polymérisation dual-cure photo-thermique de résine époxyde permet de fabriquer des photocomposites opaques à haute teneur en renforts. Ces travaux font l'objet d'un article scientifique en cours de publication.

Quelques pistes d'amélioration sont envisageables pour augmenter les performances de ce système dual-cure. Ainsi, les propriétés thermomécaniques du photocomposite sont relativement faibles par rapport à celles obtenues après post-polymérisation thermique. Pour réduire cet écart, il serait possible d'augmenter la concentration en amorceur ou d'utiliser un mélange de plusieurs sels de sulfonium thermiques. Par ailleurs, l'utilisation d'un contre-ion plus réactif pourrait améliorer les performances de propagation du front de polymérisation thermique.

Pour l'heure et à défaut d'une forte demande en sel de sulfonium thermique, leur coût élevé rend l'utilisation de cette technologie difficile pour des applications industrielles nécessitant un fort volume de réactifs, comme par exemple la fabrication de citerne.

Chapitre IV

Réseaux interpénétrés de polymères polyméthacrylates et polyépoxydes

Table des matières

I. FORMULATION D'UN SYSTÈME IPN PHOTOPOLYMÉRISABLE 181

A) RÉSEAUX INTERPÉNÉTRÉS DE POLYMÈRES : GÉNÉRALITÉS 181

B) FORMULATION D'UN SYSTÈME IPN MÉTHACRYLATE - ÉPOXYDE - AMINE 184

II. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSITES IPN 187

A) RÉACTIVITÉ PHOTO-THERMIQUE D'UNE RÉSINE IPN 187

a) Pré-polymérisation photochimique de la formulation IPN 187

b) Post-polymérisation thermique de la formulation IPN 189

B) COMPOSITES IPN À L'ÉCHELLE DU LABORATOIRE 191

a) Adhérence de la résine après photopolymérisation 191

b) Propriétés thermomécaniques d'une matrice IPN 192

III. UTILISATION DE LA TECHNOLOGIE IPN À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE 195

A) ANALYSES THERMOMÉCANIQUES D'UN COMPOSITE IPN FABRIQUÉ PAR ENROULEMENT FILAMENTAIRE 195

B) ADHÉRENCE DES MÈCHES DE CARBONE IMPRÉGNÉES DE LA FORMULATION IPN APRÈS PRÉ-POLYMÉRISATION PHOTOCHIMIQUE 199

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 202

Dans le chapitre précédent, nous avons fabriqué des composites en réticulant leur matrice époxyde grâce à une réaction de polymérisation cationique. Cette technologie s'est avérée très convaincante et a permis de mettre en œuvre des composites époxyde - TPP avec des propriétés thermomécaniques proches des attentes du cahier des charges. Cette approche possède cependant quelques limitations liées à la nature de la résine utilisée. En effet, les réactions de polymérisation photochimique et thermique, bien qu'amorcées par des stimuli différents, s'effectuent sur les mêmes monomères époxydes. Dans cette configuration, une modification dans la composition de la résine époxyde se traduit par un changement de comportement des réactions de polymérisation photochimiques et thermiques. Pour s'en affranchir, nous allons étudier dans ce chapitre une technologie alternative qui permettrait de séparer, de manière stricte, ces mécanismes de polymérisation.

L'approche étudiée ici utilise le principe des réseaux interpénétrés de polymères (IPN) pour réunir, dans un même matériau, les avantages de deux monomères aux propriétés différentes. Pour y parvenir, nous avons substitué une partie de la résine époxyde - amine de référence (Araldite 1564 - Aradur 3474) par des monomères méthacrylates. Ces deux monomères ne polymérisent pas selon le même mécanisme de polymérisation ce qui permet de modifier l'une des deux résines sans impacter la réactivité de la seconde.

Dans une première partie, nous reviendrons sur la définition d'un réseaux interpénétrés de polymères et sur l'intérêt de cette technologie pour notre projet de recherche. Nous formulerons une résine IPN en utilisant des monomères méthacrylates et époxydes commerciaux. Dans une seconde partie, nous étudierons la réactivité photochimique et thermique de cette formulation. Nous suivrons l'évolution de l'adhérence de la résine après photopolymérisation et nous caractériserons ses propriétés thermomécaniques après post-polymérisation thermique. Enfin, tout comme la technologie époxyde - TPP, le comportement de la résine IPN a été étudiée sur l'installation pilote d'enroulement filamentaire du groupe MAGYAR.

Le développement de cette chimie a été réalisé en collaboration avec Paul Paubel, doctorant CIFRE de l'entreprise Mäder Research.

I. FORMULATION D'UN SYSTÈME IPN PHOTOPOLYMÉRISABLE

A) Réseaux interpénétrés de polymères : généralités

Les réseaux interpénétrés de polymères (IPN ; de l'anglais Interpenetrating Polymer Network) sont une combinaison de deux polymères (ou plus) tridimensionnels différents sous la forme d'un enchevêtrement dont au moins l'un des deux est polymérisé en présence de l'autre.

Les polymères ne sont pas liés entre eux de manière covalente mais enchevêtrés l'un à l'autre.[138] Un IPN à deux composants peut être schématisé comme sur la Figure 94.

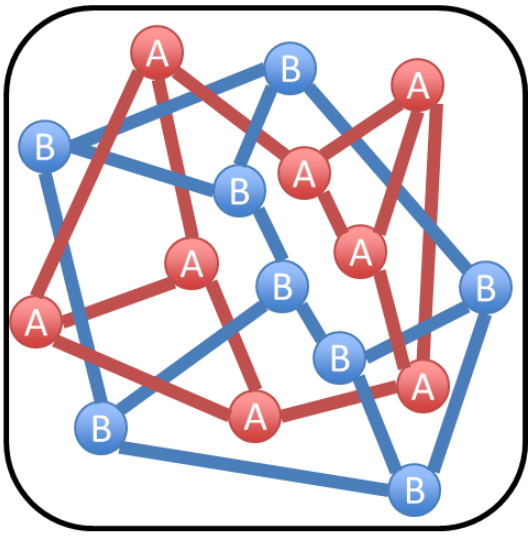


Figure 94 Schéma d'un IPN composé de deux polymères imbriqués l'un dans l'autre sans qu'aucune liaison covalente ne les relie. A & B sont des monomères différents

Dans cette configuration, les polymères d'un IPN ne peuvent pas être séparés sans devoir briser de liaisons chimiques. C'est cette caractéristique unique qui distingue un IPN d'un mélange de polymères. En effet, même si ce dernier ressemble à un unique polymère homogène à l'échelle macroscopique, une séparation de phase entre ses différents constituants est visible à l'échelle macromoléculaire et il est théoriquement possible de les départager sans rompre de liaisons covalentes. Un IPN permet d'associer les propriétés de deux polymères différents et estompe en partie les points faibles de chaque constituant.

Les IPN peuvent être mis en œuvre selon deux procédés : simultané ou séquentiel. Le premier décrit un IPN dont les différents monomères sont mélangés dans une même formulation et polymérisés simultanément au cours d'une unique étape de réticulation. Cela conduit à former deux réseaux tridimensionnels imbriqués l'un dans l'autre. Il est nécessaire que les monomères soient miscibles afin d'éviter une séparation de phase qui rendrait impossible la formation de l'IPN.

A l'inverse, un IPN séquentiel est obtenu lorsque ses monomères sont réticulés les uns à la suite des autres au cours d'étapes successives indépendantes. Ce type de configuration nécessite que chaque réactif réagisse à un stimulus d'amorçage différent. Par exemple, si les monomères d'un IPN polymérisent tous thermiquement à des plages de températures proches, il sera très difficile de séparer ces deux étapes. En revanche, il est possible de photopolymériser le monomère A, puis d'effectuer la post-polymérisation thermique du monomère B.

De manière générale, pour un IPN réticulé par un mécanisme de polymérisation dual-cure, ces deux étapes peuvent être amorcées par voie photochimique et / ou thermique. De plus, la

création d'un IPN est susceptible d'entraîner l'apparition d'une séparation de phase plus ou moins marquée entre les polymères.[139] C'est notamment le cas des IPN séquentiels pour lesquels l'ordre de réaction des monomères peut influencer la structure des réseaux.[140,141] Cette séparation de phase se manifeste en analyse DSC par la présence de deux Tg distinctes.[138] La Figure 95 présente ces deux méthodes de mise en œuvre d'un IPN.

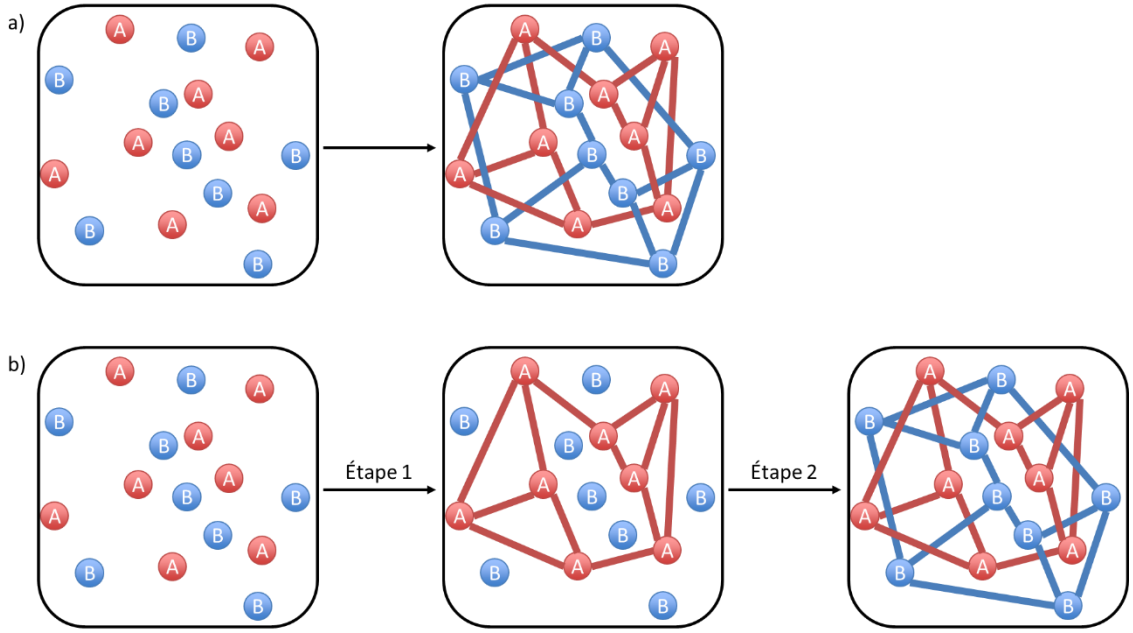


Figure 95 Schéma de mise en œuvre d'un IPN selon un procédé de :
a) polymérisation simultanée ; b) polymérisation séquentielle
A et B sont des monomères différents

Le choix d'une méthode de mise en œuvre dépend de l'objectif à atteindre. Dans notre cas, pour fabriquer un composite photopolymérisable par enroulement filamentaire, nous devons pré-polymériser la résine pour obtenir un préimprégné qui sera ensuite déposé sur le mandrin. Si la polymérisation de ce dernier est trop importante, voire totale, le compactage des différentes couches de l'enroulement ne sera pas efficace et les propriétés structurelles du matériau seront mauvaises. Un IPN simultané ne nous permettrait pas de stopper la réaction de polymérisation et le préimprégné serait totalement réticulé. À l'inverse, un IPN séquentiel permettrait de réaliser une première étape de polymérisation avant la dépose des fibres puis d'effectuer la deuxième après le compactage. Ainsi, c'est l'approche séquentielle qui a été étudiée dans le cadre du projet Light Tank.

Celle-ci se décompose en deux étapes de fabrication : la première correspond à la pré-polymérisation photochimique et la seconde correspond à la post-polymérisation thermique.

Il est également possible de fabriquer des réseaux mixtes dont les caractéristiques physico-chimiques sont communes aux IPN et aux mélanges de polymères. C'est notamment le cas des semi-IPN. Cette définition décrit un arrangement comportant un (ou plusieurs) réseau

polymère tridimensionnel interpénétré et un (ou plusieurs) polymère linéaire ou ramifié enchevêtré au sein de ce réseau.[142] Celui-ci peut être extrait de l'IPN sans rompre de liaisons chimiques, notamment en le solubilisant dans un solvant adapté. A l'instar des IPN, les semi-IPN sont préparés selon un procédé séquentiel ou simultané. Bien que très intéressantes, ces structures ne seront pas étudiées dans le cadre de cette thèse.

B) Formulation d'un système IPN méthacrylate - époxyde - amine

La formulation d'un système IPN adapté à un procédé d'enroulement filamentaire doit résoudre, entre autres, le problème de glissement des mèches de fibres de carbone grâce à une étape de pré-polymérisation photochimique. Celle-ci doit augmenter le pouvoir collant de la résine sans réduire les propriétés thermiques et mécaniques de la matrice du composite. Dans notre cas, c'est un IPN séquentiel qui est obtenu après deux étapes distinctes de polymérisation.

La formulation époxyde - amine actuellement utilisée par Magyar (Araldite 1564 - Aradur 3474) est parfaitement adaptée aux exigences de propriétés mécaniques et thermiques (Tg de 110°C, voir Annexe 6) du cahier des charges. Elle présente cependant le désavantage de ne pas être photopolymérisable par voie cationique à cause du caractère basique du durcisseur. Pour rappel, ces monomères polymérisent selon le mécanisme de polyaddition par étape décrit sur la Figure 96.

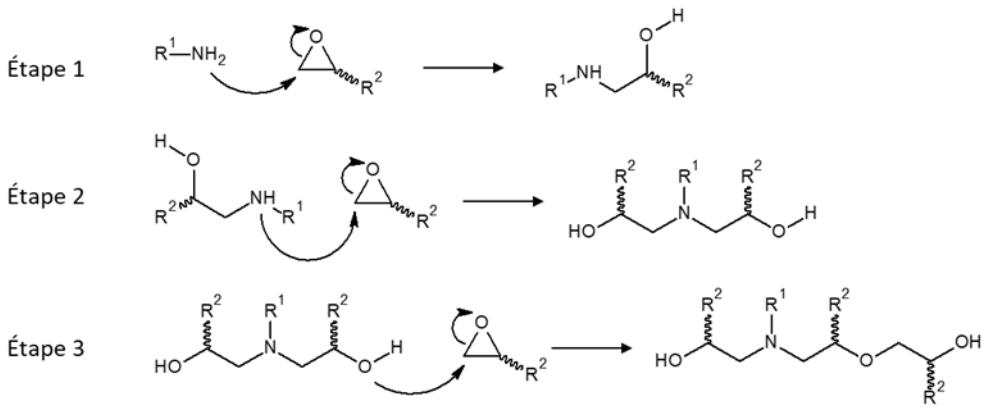


Figure 96 Mécanisme de polyaddition par étape d'une formulation époxyde - amine

Il est possible de pré-polymériser photochimiquement cette formulation en remplaçant une fraction de la résine époxyde - amine par un monomère photopolymérisable. Dans notre cas, ce sont les méthacrylates qui ont été retenus. Ces monomères sont couramment employés pour fabriquer des revêtements et sont facilement photopolymérisés grâce à de la lumière visible.[143,144] Cette réticulation peut, dans certains cas, être inhibée par l'oxygène de l'air, notamment lorsque la polymérisation se fait à l'air ambiant.[145] Enfin, du fait de l'encombrement stérique important de la fonction méthacrylate, cette dernière n'est pas sujette à la réaction d'addition de Michael, ce

qui la rend compatible avec le durcisseur de la formulation de référence. En effet, la fonction méthyle de notre monomère empêche l'addition 1-4 de l'amine sur la double liaison C-C.[146] Si nous avions travaillé avec un diacrylate, le durcisseur aurait réagi avec ce type de monomère ce qui changerait la stœchiométrie de la formulation, notamment vis-à-vis de la réaction de polymérisation époxyde - amine.[18] Cela induirait un changement dans la structure de l'IPN et donc modifierait ses propriétés physico-chimiques et mécaniques.

Les monomères méthacrylates réagissent selon le mécanisme de polymérisation radicalaire en chaine décrit sur la Figure 97.

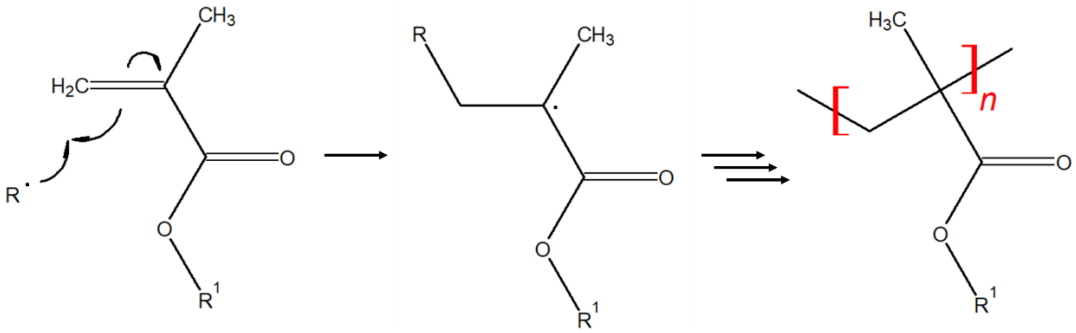


Figure 97 Mécanisme de polymérisation radicalaire en chaine d'une résine méthacrylate

Nous avons décidé de mener cette étude avec une résine méthacrylate commerciale dont la structure chimique est proche de celle du monomère époxyde de référence. Notre choix s'est porté sur le SR348 C de Sartomer. Cette résine est composée d'un diméthacrylate avec une structure de type Bisphenol A, analogue à celle d'un monomère époxyde de DGEBA. D'après les données fournies par Sartomer, sa Tg (mesurée par DSC) se situe à 116°C, soit dans la même plage de températures que la Tg de la résine de référence. Sa structure est présentée sur la Figure 98.

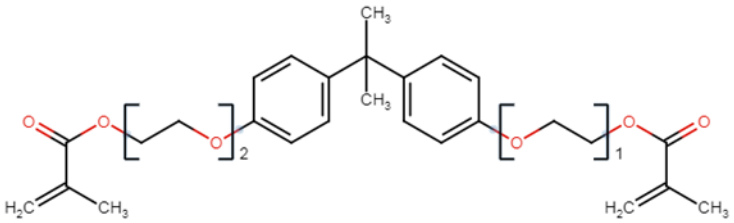


Figure 98 Structure chimique du SR348 C de Sartomer

La photopolymérisation de ce monomère via un mécanisme de polymérisation radicalaire est assurée par un oxyde de phosphine : TPO-L. La structure de ce photoamorceur est détaillée sur la Figure 99.

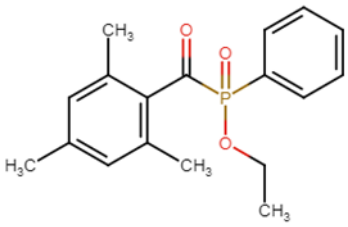


Figure 99 Structure chimique du TPO-L
Éthyle Phenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphinate (CAS : 84434-11-7)

Les mécanismes de polymérisation des méthacrylates et des époxydes - amines mettent en jeux des réactions chimiques de natures différentes qui ne peuvent interagir les unes avec les autres. De plus, le stimulus d'amorçage de chaque réaction est unique : photochimique pour les méthacrylates, thermique pour les époxydes - amines. De part ces caractéristiques, la réticulation de chacun des monomères de l'IPN sera totalement indépendante. Le but ici est de convertir, dans un premier temps, l'ensemble des fonctions méthacrylates pour augmenter le pouvoir collant de la résine. Puis, dans un second temps, il faut polymériser les monomères époxydes - amines pour consolider les propriétés thermiques et mécaniques du matériau.

Le pourcentage de méthacrylates à inclure dans la formulation dépend de l'état de la résine après l'étape de pré-polymérisation. Une trop faible proportion de monomères ne permettra pas d'augmenter significativement le pouvoir collant de la résine. A l'inverse, une trop grande quantité de méthacrylates conduira à une solidification complète de la résine après photopolymérisation. Des essais préliminaires (voir Annexe 7) ont permis de déterminer qu'une proportion de 30 parts massiques de méthacrylates dans la formulation donne un résultat convaincant. Ainsi, et pour la suite de cette étude, la formulation IPN sera toujours constituée des réactifs suivants :

- Araldite 1564 : 54 parts massiques
- Aradur 3474 : 14 parts massiques
- SR 348 C : 30 parts massiques
- TPO-L : 2 parts massiques

Dans certains cas, qui seront mentionnés, il sera ajouté à la formulation IPN 2 parts massiques de peroxyde de méthyl éthyle cétone (Luperox DHD-9, Sigma-Aldrich). Ce dernier est un amorceur radicalaire qui permet de réticuler les méthacrylates par voie thermique. Il sera utilisé pour terminer la polymérisation des monomères qui, dans certaines conditions, n'auront pas réagi par voie photochimique. Sa structure est présentée sur la Figure 100.

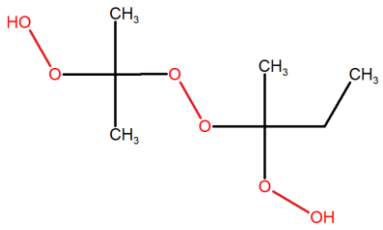


Figure 100 Structure chimique du Luperox DHD 9
Peroxyde de méthyl éthyle cétone (CAS : 1338-23-4)

La formulation de ce système est basée sur des études précédemment menées au sein du laboratoire.[147–151] L'adaptation de la technologie IPN au procédé de fabrication de matériaux composites est détaillée dans la suite de ce chapitre.

II. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSITES IPN

La formulation IPN, à l'instar de la technologie époxyde - TPP, doit être polymérisée en deux étapes afin d'être utilisée comme matrice au sein d'un matériau composite. Il est important de caractériser chacune de ces étapes pour adapter au mieux cette technologie aux contraintes imposées par le cahier des charges du projet Light Tank. Ainsi, dans un premier temps, c'est la réactivité photo-thermique de la résine, en l'absence de renforts, qui est étudiée. Par la suite, la fabrication de composites à l'échelle du laboratoire nous servira à étudier le comportement du polymère en tant que matrice organique. Pour finir, des essais sur le banc d'enroulement filamentaire pilote permettront de mettre en évidence le potentiel de cette technologie pour fabriquer des matériaux composites pré-polymérisés photochimiquement.

A) Réactivité photo-thermique d'une résine IPN

a) Pré-polymérisation photochimique de la formulation IPN

Dans la formulation IPN, seuls les monomères méthacrylates sont photopolymérisables grâce à la présence du photoamorceur TPO-L. Il est nécessaire de caractériser cette réaction afin de pouvoir adapter par la suite les paramètres photoniques lors de l'étape de pré-polymérisation photochimique des composites. De plus, cet IPN étant réalisé par voie séquentielle, il est intéressant de suivre la conversion des époxydes afin de s'assurer que leur polymérisation n'est pas inhibée par la présence du réseau méthacrylate.

Ainsi, la photopolymérisation de la résine IPN est étudiée par analyse RT-FTIR. L'analyse est réalisée sur un échantillon de 25 µm d'épaisseur laminé entre deux pastilles de BaF_2, chacune recouverte d'une couche de polypropylène. Il est irradié pendant quatre minutes avec une LED 395 nm réglée sur une puissance lumineuse de 200 mW/cm². Au-delà de cette période, l'échantillon est plongé dans le noir pendant 18 heures pour suivre la polymérisation thermique des époxydes à température ambiante. Durant toute la durée de l'analyse, l'évolution de la conversion des monomères méthacrylates et époxydes est suivie en intégrant les bandes caractéristiques infrarouge des fonctions chimiques correspondantes : respectivement 1638 cm^{-1} et 915 cm^{-1}. La bande de référence correspondant au cycle aromatique du monomère époxyde (1607 cm^{-1}) est également suivie. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 101.

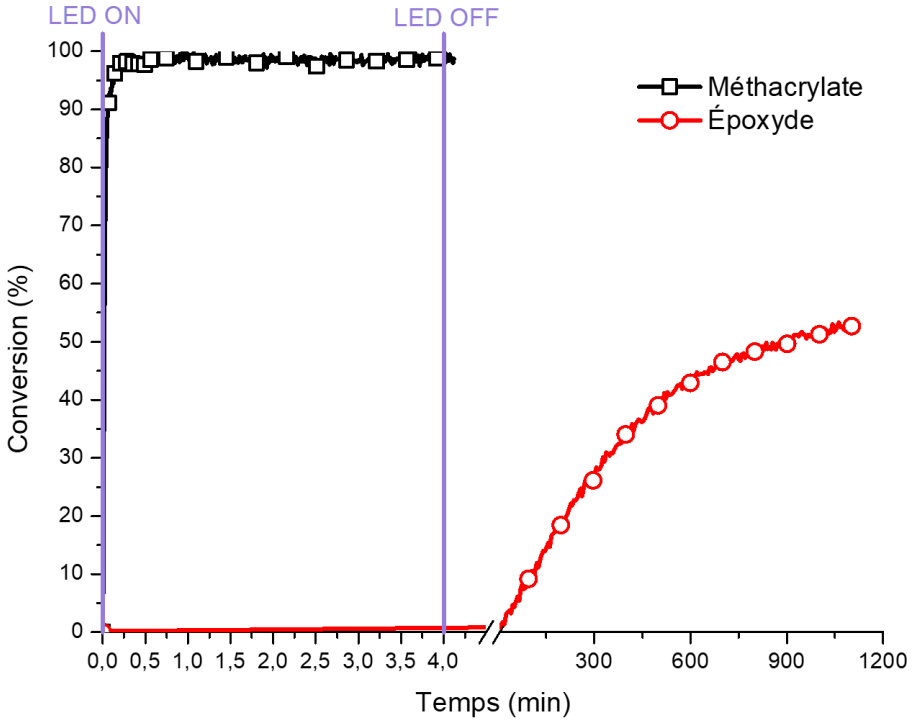


Figure 101 Évolution de la conversion des monomères méthacrylates et époxydes en fonction du temps
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
LED 395 nm : 200 mW/cm² - 4 minutes d'irradiation
Bande IR méthacrylate : 1638 cm^{-1} - Bande IR époxyde : 915 cm^{-1} - Bande IR référence : cycle aromatique : 1607 cm^{-1}

Les cinétiques de polymérisation des monomères sont très différentes. D'un côté, plus de 90 % des méthacrylates sont photopolymérisés en l'espace de 5 s. Au bout de 17 s, leur conversion se stabilise aux alentours de 99 %, soit une polymérisation quasi-complète des monomères. Cela se remarque sur le spectre infrarouge par la disparition complète de la bande méthacrylate. Cette réaction de photopolymérisation est donc très efficace.

A l'inverse, la conversion des époxydes n'est pas affectée par l'irradiation de l'échantillon avec la LED 395 nm. Ces monomères polymérisent lentement à température ambiante. Le taux de

conversion des époxydes n'est que de 6 % après une heure de réaction, 27 % après 5 heures et 50 % après 15 heures. Ainsi, bien que la conversion des époxydes soit incomplète après 18 heures de polymérisation à température ambiante, cette dernière n'est pas stoppée après la photopolymérisation du réseau méthacrylate. Il est donc possible de former les deux réseaux polymères de manière séquentielle sans inhiber l'une des deux réactions de polymérisation.

b) Post-polymérisation thermique de la formulation IPN

Pour caractériser l'étape de post-polymérisation, des échantillons de résine IPN sont photopolymérisés pendant deux minutes avec une LED 395 nm dont l'irradiance est fixée à 220 mW/cm². D'après l'étude précédente, ces conditions d'irradiation sont largement suffisantes pour réticuler tous les méthacrylates.

Les échantillons ainsi préparés sont analysés par DSC afin de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse de l'IPN induite par l'étape de post-polymérisation thermique. La Tg mesurée pendant le 1er cycle de chauffe correspond à celle du réseau méthacrylate ; la Tg mesurée durant le second cycle de chauffe correspond à celle de l'IPN. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 102.

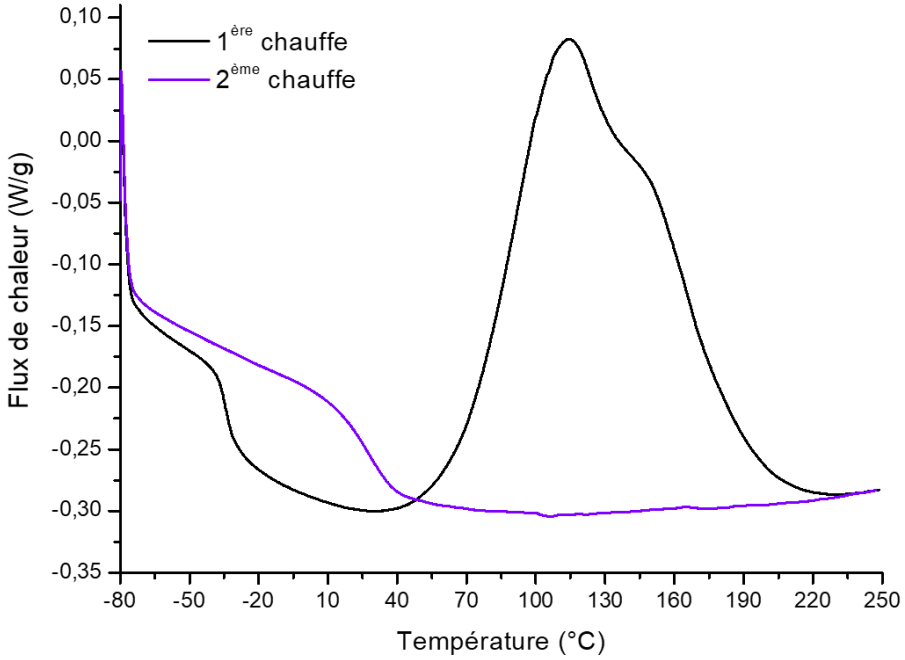


Figure 102 Analyse DSC de la réaction de post-polymérisation thermique d'une résine IPN après pré-polymérisation photochimique des méthacrylates
Résine IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L (54 - 14 - 30 - 2) parts massiques
Paramètres de pré-polymérisation : LED 395 nm - 220 mW/cm² - 2 minutes
Paramètre DSC : - 80°C → 250°C (x2) - 10°C/min
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

La pré-polymérisation photochimique des méthacrylates confère à la résine une Tg de - 34°C. Cette valeur est bien en dessous de la Tg donnée par le fournisseur (116°C). Cependant,

dans cette formulation, les méthacrylates ne représentent que 30 $\%_m$ de l'échantillon. Le polyméthacrylate est donc plastifié par les monomères époxydes et les amines, ce qui explique la faible valeur de température de transition vitreuse observée.

La post-polymérisation thermique de l'échantillon à 250°C (réalisée lors du 1er cycle de chauffe) permet d'augmenter cette Tg jusqu'à 28°C. Avec cette température de recuit, nous supposons que tous les époxydes ont polymérisé avec toutes les amines. Cette faible température de transition vitreuse peut donc s'expliquer par la présence de monomères méthacrylates non polymérisés, qui plastifient l'échantillon.[152] Ainsi, l'étape de photopolymérisation n'a pas converti la totalité des méthacrylates, ce qui est cohérent avec la faible Tg mesurée lors du premier cycle de chauffe. Contrairement aux analyses RT-FTIR précédentes, ici, l'épaisseur de l'échantillon (25 µm en RT-FTIR contre 1 - 2 mm en DSC) a un impact non-négligeable sur l'efficacité de la réaction de photopolymérisation.

Pour faire réagir ces molécules résiduelles, notre peroxyde est ajouté dans la formulation (deux parts massiques) pour polymériser les méthacrylates restant lors de l'étape de post-polymérisation thermique. Le résultat de cette étude est présenté sur la Figure 103.

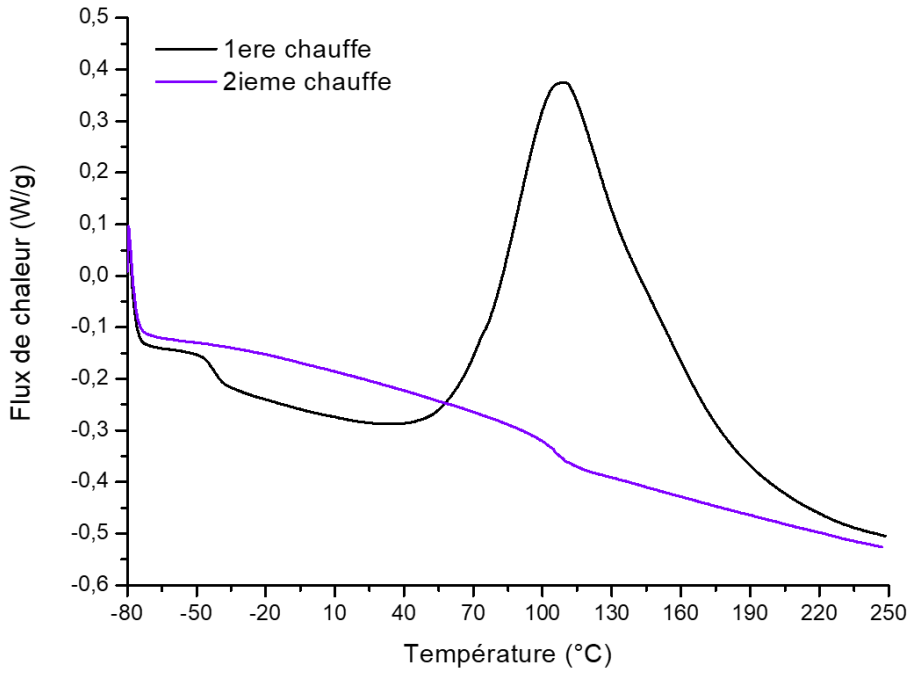


Figure 103 Analyse DSC de la réaction de post-polymérisation thermique d'une résine IPN avec peroxyde après pré-polymérisation photochimique des méthacrylates
Résine IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L - Luperox DHD9 (54 - 14 - 30 - 2 - 2) parts massiques
Paramètres de pré-polymérisation : LED 395 nm - 220 mW/cm² - 2 minutes
Paramètre DSC : - 80°C → 250°C (x2) - 10°C/min
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

Durant la première rampe de chauffe, la Tg du polymère mesurée après photopolymérisation des méthacrylates est de - 42°C. Elle n'évolue que très peu par rapport aux

essais précédents (- 34°C). Cette baisse de 8°C peut s'expliquer par le fait que le peroxyde, qui n'a pas encore réagi à ce stade de l'analyse, plastifie le réseau polyméthacrylate. Ce dernier n'intervient donc pas dans le mécanisme de réticulation à température ambiante.

Cependant, son effet se fait ressentir durant la deuxième rampe d'étude. Après la post-polymérisation thermique à 250°C, la Tg de l'IPN croît de manière importante pour atteindre une valeur de 106°C. Par rapport à la formulation précédente, la présence de peroxyde dans le milieu permet d'augmenter la température de transition vitreuse de l'IPN de plus de 78°C. Ainsi, cette expérience démontre que l'effet plastifiant des méthacrylates non photopolymérisés peut être évité avec une étape de post-polymérisation thermique radicalaire. La présence de peroxyde dans la formulation IPN est donc nécessaire pour atteindre une Tg élevée, compatible avec le cahier des charges.

B) Composites IPN à l'échelle du laboratoire

Comme pour la technologie époxyde - TPP, des composites sont réalisés avec le système IPN grâce à des fibres de carbone imprégnées de résine. Ces matériaux, et leurs paramètres de mise en œuvre, permettent de caractériser l'évolution du pouvoir collant de la résine après pré-polymérisation photochimique ainsi que les propriétés thermomécaniques du matériau.

a) Adhérence de la résine après photopolymérisation

Contrairement au système époxyde - TPP, le but que nous souhaitons atteindre avec l'étape de pré-polymérisation photochimique du système IPN est de convertir la totalité des monomères méthacrylate. L'impact de l'étape de photopolymérisation sur l'adhérence de la formulation est quantifié par un essai de traction réalisé sur une période de 5 heures après formulation. Afin de distinguer, pour les méthacrylates, la réaction de photopolymérisation de la polymérisation thermique, la formulation IPN ne contient pas de peroxyde. L'échantillon IPN est comparé à un échantillon préparé avec la formulation de référence (Araldite 1564 - Aradur 3474). Le protocole d'analyse est présenté dans le chapitre Matériels et méthodes - Partie - VII A). Avec ces expérimentations, nous cherchons à savoir si la réaction de photopolymérisation des méthacrylates permet d'augmenter le pouvoir collant de la formulation IPN.

Les résultats de ces études sont présentés sur la Figure 104.

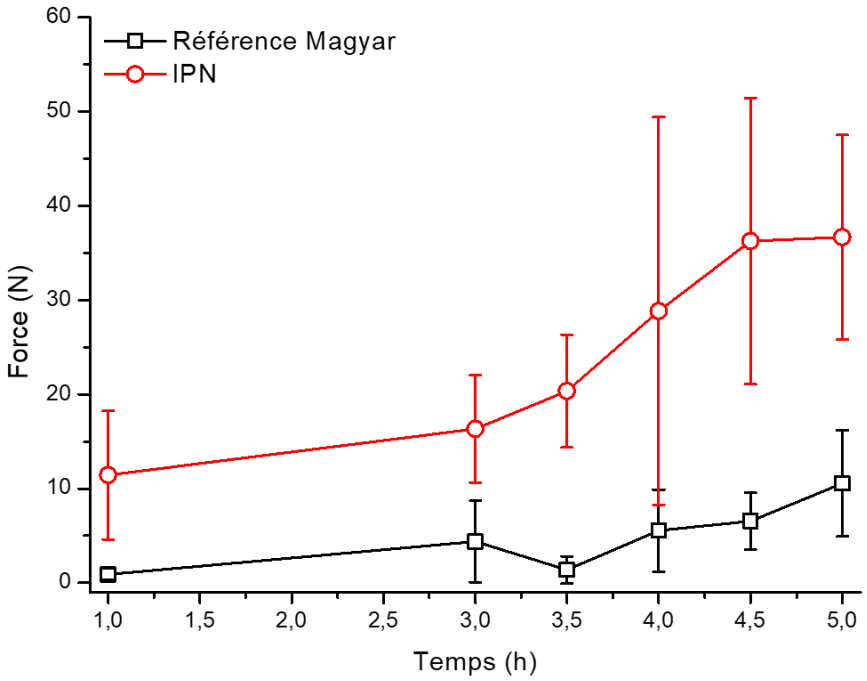


Figure 104 Évolution de la force d'adhérence entre deux mèches de fibres de carbone imprégnées par la formulation IPN et photopolymérisées par une LED 395 nm (1 J/cm²)
Référence Magyar: Araldite 1564 - Aradur 3474 (100 - 26) parts massiques
IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L (53,1 - 14,9 - 30 - 2) parts massiques
Taux de résine : 30 ± 3 $\%_m$ - Vitesse de traction : 2 mm.min^{-1}
Imprégnation et collage à 23°C - Mesure à 20°C - Surface de collage : 8 cm²

Cette figure met en évidence l'augmentation importante de l'adhérence des échantillons IPN par rapport aux échantillons de référence. Pour ces derniers, l'adhérence entre les mèches de fibres de carbone est négligeable pendant les 3 premières heures qui suivent sa formulation. Celle-ci croît néanmoins lentement pour atteindre une valeur moyenne d'environ 10 N au bout de 5 heures. A l'inverse, l'échantillon IPN présente déjà une force d'adhérence moyenne de 11 N après l'étape de photopolymérisation. Cette augmentation de la force d'adhérence par rapport à la référence est imputable à la photopolymérisation des monomères méthacrylate de la formulation IPN. L'écart d'adhérence entre les deux formulations se maintient dans le temps avec une force d'adhérence moyenne après 5 heures de 37 N pour l'IPN contre seulement 10 N pour la référence. La présence de monomères méthacrylates et leur photopolymérisation confèrent à la formation IPN un caractère collant bien supérieur à celui de la formulation époxyde - amine de référence.

b) Propriétés thermomécaniques d'une matrice IPN

L'augmentation de l'adhérence de la résine IPN par photopolymérisation ne doit cependant pas se faire au détriment des propriétés thermomécaniques du matériau. Pour s'en assurer, des composites à matrice IPN sont mis en œuvre selon divers protocoles de pré-polymérisation photochimique et post-polymérisation thermique. Ils sont ensuite directement

analysés par DMA afin de mesurer leur température de transition vitreuse. Les échantillons sont préparés selon les protocoles suivants :

- **Échantillon A :** Pré-polymérisation photochimique (LED 395 - 1 J/cm²) sans post-polymérisation thermique puis analyse DMA.
  Formulation IPN sans peroxyde
- **Échantillon B :** Post-Polymérisation thermique (4 heures - 120°C) sans pré-polymérisation photochimique puis analyse DMA.
  Formulation IPN sans peroxyde
- **Échantillon C :** Pré-polymérisation photochimique (LED 395 nm - 1 J/cm²) suivie d'une post-polymérisation thermique (4 heures - 120°C) puis analyse DMA.
  Formulation IPN **SANS** peroxyde
- **Échantillon D :** Pré-polymérisation photochimique (LED 395 nm - 1 J/cm²) suivie d'une post-polymérisation thermique (4 heures - 120°C) puis analyse DMA.
  Formulation IPN **AVEC** peroxyde
- **Échantillon de référence :** Post-polymérisation thermique (4 heures - 120°C) sans pré-polymérisation photochimique puis analyse DMA.
  Formulation époxyde - amine de référence

Les résultats sont présentés dans le Tableau 33.

Tableau 33 Évolution des propriétés thermomécaniques d'un composite IPN en fonction des protocoles de pré-polymérisation photochimique et de post-polymérisation thermique de la matrice.
IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L (54 - 14 - 30 - 2) parts massiques
IPN + peroxyde : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L - Luperox DHD9 (54 - 14 - 30 - 2 - 2) parts massiques
Résine de référence : Araldite 1564 - Aradur 3474 (100 - 26) parts massiques
DMA Mode single Cantilever - 3°C/min
Pré-polymérisation : LED 395nm (1 J/cm²) / Post-polymérisation : 120°C pendant 4 heures

Formulation IPN	Température de chute du module de conservation (°C)	Température au maximum de la tangente delta (°C)
Échantillon A Pré-polymérisation **sans** peroxyde	- 27	- 19
Échantillon B Post-polymérisation **sans** peroxyde	58	75
Échantillon C Pré-polymérisation & Post-polymérisation **sans** peroxyde	77	110
Échantillon D Pré-polymérisation & Post-polymérisation **avec** peroxyde	78	125
Échantillon référence Post-polymérisation	121	132

Les composites IPN, bien que composés pour majorité de résine époxyde - amine, présentent des propriétés thermomécaniques bien différentes de celles de l'échantillon de référence.

L'échantillon A, dont seuls les méthacrylates ont été photopolymérisés, possède une Tg comprise entre - 27°C et - 19°C, soit une température proche de celle mesurée par DSC dans les mêmes conditions. La matrice de ces échantillons est encore liquide à cause des résines époxyde - amine et méthacrylate (polymérisation partielle : Figure 103 et Figure 104) qui n'ont pas été réticulées. Elles jouent ici le rôle de plastifiant. Ce comportement est, dans une autre mesure, observé avec le composite B pour lequel les méthacrylates non polymérisés sont responsables de la plastification du polymère époxyde - amine obtenu après post-polymérisation thermique de la résine. Ici encore, la Tg du matériau, comprise entre 58°C et 75°C, est bien loin des valeurs obtenues avec l'échantillon de référence.

Pour pallier ces problèmes, l'échantillon C est polymérisé selon un protocole de polymérisation séquentielle. Néanmoins, même après pré-polymérisation photochimique des méthacrylates et post-polymérisation thermique des époxydes, les propriétés thermomécaniques sont largement inférieures à celles du composite de référence. Dans ce cas-là, l'effet plastifiant des méthacrylates permet, une fois encore, d'expliquer ce résultat. En effet, bien que photopolymérisés en surface de l'échantillon, une partie des méthacrylates se trouve piégés au sein de la fibre de carbone. Cette dernière étant opaque, ces monomères sont privés du rayonnement lumineux de la LED et ne sont donc pas photopolymérisés. Ils sont dès lors libres dans le réseau IPN et contribuent ainsi à abaisser sa température de transition vitreuse par plastification.

Pour faire réagir ces monomères résiduels, la formulation de l'échantillon D contient des peroxydes. Ces derniers, comme l'a prouvé notre étude par DSC, polymérisent les méthacrylates restant durant l'étape de post-polymérisation thermique. Néanmoins, dans le cadre de ces essais, l'effet du peroxyde n'est pas significatif. Les propriétés thermomécaniques de l'échantillon D sont comparables à celles de l'échantillon C, qui ne contient pas de peroxyde. Contrairement aux analyses par DSC qui se réalisent en atmosphère inerte (N_2), la post-polymérisation thermique des échantillons de DMA se fait à l'air ambiant. De ce fait, l'oxygène inhibe la polymérisation radicalaire amorcée par le peroxyde. Dans notre cas, l'augmentation de la Tg du composite induite par la présence de peroxyde est nulle.

Cependant, cet effet de l'oxygène pourrait être atténué lors de la fabrication d'un composite par enroulement filamentaire. En effet, après la dépose des mèches de fibres de carbone sur le mandrin, une couche de tissu d'arrachage est appliquée à la surface de la citerne. Cette dernière est composée d'un tissu de polyamide permettant de créer une surface rugueuse sur le composite. Ce tissu pourrait servir de barrière à la diffusion de l'oxygène lors de la post-polymérisation thermique et donc réduire l'inhibition des peroxydes.

III. UTILISATION DE LA TECHNOLOGIE IPN À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE

A) Analyses thermomécaniques d'un composite IPN fabriqué par enroulement filamentaire

Lors de la fabrication d'un matériau composite, le compactage des fibres est une étape très importante pour atteindre des propriétés mécaniques élevées. Pour la mise en œuvre d'une pièce tubulaire par enroulement filamentaire, celui-ci est obtenu grâce à la mise sous tension des mèches de fibres lors de la phase de dépose. Cependant, pour caractériser un composite par des analyses thermomécaniques, il est nécessaire d'avoir des échantillons plans. Nous avons donc dû utiliser un mandrin plat. Du fait de sa géométrie particulière, le compactage du composite est réalisé en comprimant, après enroulement, les faces du matériau avec des plaques d'acier.

Pour réaliser ce composite plat par enroulement filamentaire, la formulation IPN a été utilisée selon les conditions décrites dans la norme ISO 1268-5 (Plastiques renforcés de fibres — Méthodes de fabrication de plaques d'essai — Partie 5 : Moulage par enroulement filamentaire). La plaque, de dimension 500 mm x 500 mm, a été mise en œuvre grâce à 4 mèches de fibres de carbone T700S de 24K imprégnées avec la formulation IPN. Deux LED 395 nm sont placées après le bac d'imprégnation. Elles irradient les mèches de carbone sur chacune de leurs faces avec une irradiance de 1 W/cm². Cette étape sert à photopolymériser les méthacrylates de la formulation et ainsi augmenter l'adhérence des mèches de carbone. L'installation est visible sur la Figure 105.



Figure 105 Pré-polymérisation photochimique des mèches de fibres de carbone lors de la fabrication du composite IPN
Moule plat - 4 mèches de carbone - LED 395 nm (haut et bas) - Puissance lumineuse : 1 W/cm²
Formulation IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L (54 - 14 - 30 - 2) parts massiques

Les mèches de fibres de carbone pré-polymérisées sont ensuite déposées sur le mandrin pour former un composite de 6 couches. Après l'enroulement, le composite est polymérisé à température ambiante pendant 16 heures puis subit deux étapes de post-polymérisation : la première à 70°C pendant 4 heures et la seconde à 120°C pendant 5 heures.

Le composite est par la suite étudié par DSC et DMA pour déterminer ses propriétés thermiques. Des mesures de flexion en cisaillement interlaminaire et de traction sont également réalisées afin de caractériser ses propriétés mécaniques.

- *Analyses thermiques du composite IPN*

Comme pour la technologie époxyde - TPP, les échantillons du composite IPN sont étudiés par DMA et par DSC modulée. L'analyse DMA s'effectue en mode Single Cantilever à une fréquence de 1 Hz sur une plage de température s'étalant de - 80°C à 250°C. L'analyse DSC s'effectue en mode modulé selon une rampe de température croissante sinusoïdale de 1,5°C toutes les 60 s. La rampe d'analyse thermique s'étend de - 80°C → 300°C à une vitesse de chauffe de 2°C/minute. Les résultats sont présentés dans le Tableau 34.

Tableau 34 Résultats des analyses thermomécaniques du composite IPN pré-polymérisé photochimiquement puis post-polymérisé thermiquement (16 heures à Température ambiante - 3 heures à 80°C - 2 heures à 120°C)
Formulation IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L (54 - 14 - 30 - 2) $_{parts\ massiques}$
DMA : Mode Single Cantilever : fréquence : 1 Hz ; précharge : 0,005 N ; amplitude : 20 µm ; - 80°C → 250°C ; 3°C/min
DSC modulée : Modulation thermique 1,5°C sur 60 s ; - 80°C → 300°C ; 2°C/min
Méthode de détermination de la Tg par DSC modulée : midpoint

Méthode de mesure	Température de transition vitreuse (°C)
Module de conservation (DMA – G' Onset)	28
Module de perte (DMA – G'' Max)	59
Facteur de perte (DMA - Max Tangente delta)	73
DSC modulée	54

Les propriétés thermomécaniques mesurées par DMA et DSC modulée sont très éloignées les unes des autres. La gamme de température de transition vitreuse mesurée par DMA s'étend de 28°C à 73°C. La température de transition vitreuse mesurée par la DSC modulée est de 54°C. Ces résultats disparates laissent supposer que la réaction de polymérisation de la matrice n'est pas complète. Comme pour les composites fabriqués au laboratoire, les faibles performances thermomécaniques sont imputables à la présence de monomères résiduels méthacrylates qui plastifient la matrice du matériau. Cela se traduit par une Tg du composite IPN largement en dessous des exigences du cahier des charges.

○ *Analyses mécaniques du composite IPN*

Les échantillons de composite IPN sont ensuite soumis à des essais de traction et de cisaillement interlaminaire. Ces analyses ont pour but d'étudier la cohésion entre les plis du matériau. Les analyses se déroulent selon la norme ISO 527-5 / B / 2 pour les essais de traction et selon la norme NF EN ISO 14130 pour les essais de flexion en cisaillement.

Essais de traction

Les essais de traction sont réalisés sur un Instron 5985 - 250kN. L'extensomètre utilisé est un Instron - L0=70 mm. La vitesse d'analyse est fixée à 2 mm/min et la température est de 22°C. Les éprouvettes sont de type A avec les dimensions suivantes : largeur = 15 mm ; épaisseur = 2,2 mm ; épaisseur des talons = 2 x 2 ,5 mm. Les analyses sont faites dans le sens des fibres.

L'étude est réalisée avec 5 échantillons et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 106.

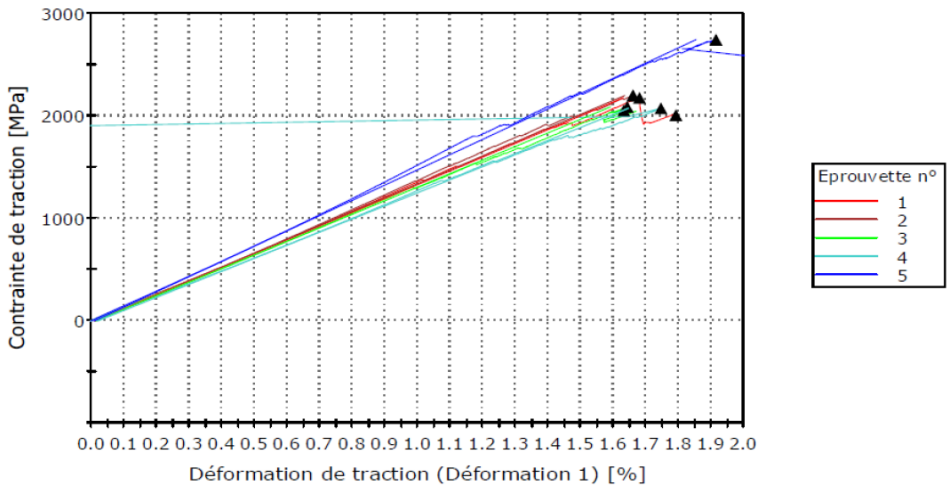


Figure 106 Résultats des essais de traction des échantillons de composite IPN selon la norme ISO 527-5 / B / 2
Formulation IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L (54 - 14 - 30 - 2) parts massiques
Extensomètre : Instron - L0=70 mm ; Vitesse d'analyse : 2mm/min ; Température : 22°C
Largeur et épaisseur des échantillons : 15 mm et 2,2 mm ; Épaisseur des talons : 2 x 2,25 mm

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 35.

Tableau 35 Résultats des essais de traction des échantillons de composite IPN selon la norme ISO 527-5 / B / 2
Formulation IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L (54 - 14 - 30 - 2) parts massiques
Extensomètre : Instron - L0=70 mm ; Vitesse d'analyse : 2mm/min ; Température : 22°C
Largeur et épaisseur des échantillons : 15 mm et 2,2 mm ; Épaisseur des talons : 2 x 2,25 mm

Éprouvette	Largeur (mm)	Épaisseur (mm)	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (GPa)
1	15,2	2,24	2180	134
2	15,6	2,24	2200	135
3	15,7	2,28	2090	132
4	15,6	2,13	2070	128
5	14,7	2,05	2740	149
Moyenne	15,4	2,18	2260	136
Écart-type	0,418	0,092	278,137	7,96

Les échantillons présentent une valeur moyenne de résistance en traction de 2260 MPa, valeur supérieure à celle établie par le cahier des charges (1950 MPa). De même, la valeur moyenne du module d'Young mesurée à 136 GPa est supérieure aux spécifications du cahier des charges (120 GPa). De plus, les écart-types des mesures sont très faibles par rapport à la moyenne des résultats. Les propriétés mécaniques du composite sont donc homogènes dans le sens des fibres.

Essais de flexion en cisaillement

Les essais de cisaillement sont réalisés sur un Instron 5985 - 250kN. La vitesse d'analyse est fixée à 1 mm/min et la température est de 22°C. La distance entre les appuis est de 10 mm. La largeur et l'épaisseur des échantillons valent 11 mm et 1,9 mm respectivement. L'étude est réalisée avec 5 échantillons et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 107.

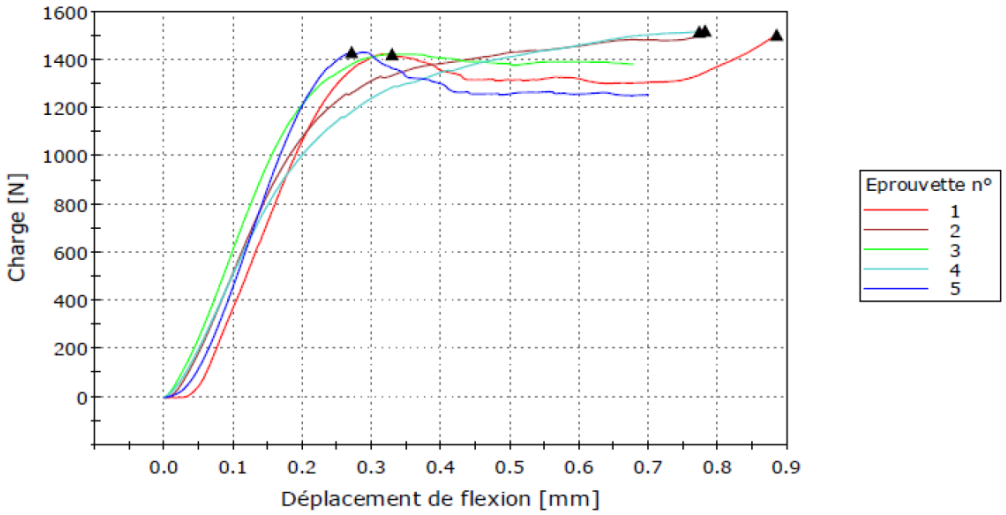


Figure 107 Résultats des essais de flexion en cisaillement des échantillons de composite IPN selon la norme NF EN ISO 14130
Formulation IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L (54 - 14 - 30 - 2) parts massiques
Vitesse d'analyse : 1mm/min ; Température : 22°C ; Distance entre les appuis : 10 mm
Largeur et épaisseur des échantillons : 11 mm et 1,8 mm

Les résultats correspondant à ces essais sont compilés dans le Tableau 36.

Tableau 36 Résultats des essais de flexion en cisaillement des échantillons de composite IPN selon la norme NF EN ISO 14130
Formulation IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L (54 - 14 - 30 - 2) parts massiques
Vitesse d'analyse : 1mm/min ; Température : 22°C ; Distance entre les appuis : 10 mm
Largeur et épaisseur des échantillons : 11 mm et 1,8 mm

Éprouvette	Largeur (mm)	Épaisseur (mm)	Résistance en cisaillement interlaminaire (MPa)	Mode de rupture
1	10,7	1,85	56,4	Cisaillement plastique – Inacceptable
2	10,8	2,1	50,8	Cisaillement unique – Acceptable
3	10,76	1,95	50,4	Cisaillement plastique – Inacceptable
4	10,68	2,1	50,5	Cisaillement plastique – Inacceptable
5	10,56	1,9	53,4	Cisaillement plastique – Inacceptable
Moyenne	1,07	2,0	52,3	/
Écart-type	0,09	0,11	2,61	/

Les échantillons présentent une valeur moyenne de résistance en cisaillement de 52,3 MPa, soit un résultat légèrement inférieur aux spécifications du cahier des charges (au moins 55 MPa). De plus, à l'exception de l'éprouvette n°2, tous les échantillons présentent un mode de rupture par cisaillement plastique non conforme à la norme. Ce comportement se manifeste par une déformation de l'échantillon, sans que cela ne développe de cassures nettes entres les couches de renforts. Comme il a été mis en évidence par les analyses DMA et DSC modulée, la faible Tg du composite est liée à la présence de monomères non polymérisés au sein du polymère. L'IPN ainsi formé est moins densément réticulé et est donc susceptible de se déformer plus facilement, conduisant à une rupture plastique non conforme des éprouvettes.

Néanmoins, comme pour les résultats des essais de traction, le faible écart-type des mesures par rapport à la moyenne indique que les propriétés du composite sont uniformes. Le procédé d'enroulement est donc efficace pour réaliser un matériau composite homogène avec une formulation IPN. Les faibles propriétés thermomécaniques mesurées par DSC modulée et DMA ne semblent pas affecter les propriétés mécaniques du composite.

B) Adhérence des mèches de carbone imprégnées de la formulation IPN après pré-polymérisation photochimique

Après avoir étudié les propriétés thermomécaniques d'un composite IPN fabriqué par enroulement filamentaire, des essais sont menés pour mettre en évidence l'augmentation du pouvoir collant de la formulation après pré-polymérisation photochimique.

Dans ce but, un système de dépose de mèches de fibres de carbone préalablement irradiées est utilisé. Il se compose d'un bac d'imprégnation, d'une zone de photopolymérisation et d'une zone de dépose. Cette dernière possède la particularité d'être munie d'un rouleau monté sur un vérin mis sous pression. Les mèches de carbone préalablement photopolymérisées sont déposées sur un moule plat en acier inoxydable. Les essais se déroulent selon le protocole décrit dans le chapitre Matériels et méthodes - Partie VII - B).

Le but de ces essais est de comparer visuellement le comportement des mèches de fibres lors de la dépose, en fonction de la résine et des paramètres photoniques de pré-polymérisation. Pour ce faire, la formulation IPN a été comparée à la résine de référence. Par ailleurs, le comportement de la formulation IPN a été testé avec et sans peroxyde afin de différencier la photopolymérisation de la polymérisation thermique. Pour la résine de référence, les LED n'ont pas été activées. Pour les essais avec les formulations IPN, les irradiances de la LED supérieure et inférieure sont identiques afin de photopolymériser les mèches de manière homogène.

Le comportement des mèches est étudié pendant la phase de dépose courbe « 2 » et rectiligne « 3 ». Pour chaque essai, celui-ci est décrit selon trois types d'interaction : adhérence de toutes les mèches sur le moule, adhérence d'une partie des mèches ou glissement de toutes les mèches. Les résultats de cette étude sont compilés dans le Tableau 37.

Tableau 37 Résultats des essais d'adhérence sur moule plat des mèches de fibres de carbone imprégnées
Résine de référence : Araldite 1564 - Aradur 3474 (100 - 26) parts massiques
Résine IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L (54 - 14 - 30 - 2) parts massiques
Résine IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L - Luperox DHD9 (54 - 14 - 30 - 2 - 2) parts massiques
2,7 m/min - Rayon de courbure : 130 mm

Résine d'imprégnation	Irradiance (W/cm²)	Comportement des mèches	
		Trajectoire courbe	Trajectoire rectiligne
Sans résine	0	Glissement de toutes les mèches	Glissement de toutes les mèches
Référence	0	Glissement de toutes les mèches	Glissement de toutes les mèches
IPN sans peroxyde	3	Glissement de toutes les mèches	Adhérence de toutes les mèches sur le moule
IPN sans peroxyde	4	Glissement de toutes les mèches	Adhérence de toutes les mèches sur le moule
IPN sans peroxyde	4	Glissement de toutes les mèches	Adhérence de toutes les mèches sur le moule
IPN avec peroxyde	4	Adhérence d'une partie des mèches sur le moule	Adhérence de toutes les mèches sur le moule

Bien que ces essais ne donnent pas de résultats quantifiables, ils permettent de mieux appréhender le problème de glissement des mèches de fibres de carbone. Ainsi, avec la résine de référence, les mèches n'adhérent jamais au moule, que ce soit durant la dépose rectiligne ou courbe. La résine est trop liquide. Le compactage des mèches par le rouleau n'empêche pas ces dernières de se décoller juste après la dépose. Cette première observation nous sert de base pour étudier la plus-value apportée par la photopolymérisation.

Lorsque la formulation IPN sans peroxyde est photopolymérisée, les mèches adhèrent au moule lors des phases de dépose rectiligne. Cependant, le glissement des mèches est toujours observé lors de la trajectoire courbe. Celui-ci n'a pas pu être évité, même avec l'irradiance maximale de 4 W /cm². À cette puissance, les lampes dégagent une grande quantité de chaleur.

La Figure 108 présente le résultat de la dépose de mèches imprégnées par la formulation IPN sans peroxyde.



Figure 108 Dépose des mèches de fibres de carbone imprégnées de la formulation IPN sans peroxyde 2,7 m/min - LED 395 nm - 4W/cm² - Rayon de courbure : 130 mm

L'ajout de peroxyde dans la formulation IPN change son comportement lors des phases de dépose courbe. Avec une irradiance de 4 W/cm², nous avons observé une adhérence partielle des mèches de carbone lors de la dépose courbe. Une partie de celles-ci collent au moule en suivant le rayon de courbure. Il a d'ailleurs été possible de déposer plusieurs couches successives les unes sur les autres. La chaleur dégagée par la LED (température estimée : au moins 60°C) amorce la décomposition du peroxyde, ce qui permet d'augmenter le pouvoir collant de la formulation. Le rôle de la polymérisation thermique de la résine est donc non négligeable pour augmenter l'adhérence des renforts. La Figure 109 présente le résultat de la dépose de mèches imprégnées par la formulation IPN avec peroxyde.

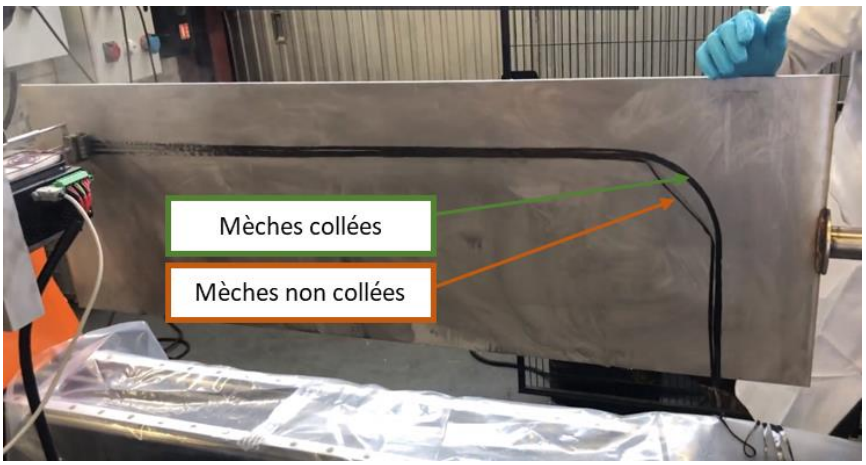


Figure 109 Dépose des mèches de fibres de carbone imprégnées de la formulation IPN avec peroxyde 2,7 m/min - LED 395 nm - 4W/cm² - Rayon de courbure : 130 mm

La photopolymérisation de la résine IPN permet d'atteindre un pouvoir collant plus important que celui de la résine de référence. Cependant, sans peroxyde, cette étape de pré-polymérisation n'est pas suffisante pour faire adhérer les mèches de fibres de carbone lors

d'une phase de dépose courbe. La réaction de polymérisation thermique est donc un élément essentiel pour coller, au moins en partie, les mèches de fibres de carbone lors d'une étape de dépose angulaire.

Une optimisation du mode de dépose selon certains paramètres (pression de compactage, taux d'imprégnation, vitesse de dépose, angle de la trajectoire courbe, …) est une piste de recherche actuellement étudiée pour augmenter l'adhérence des mèches de carbone lors de l'étape de dépose courbe.

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Pour répondre aux problématiques de glissement des fibres et d'obtention d'un matériau aux propriétés thermomécaniques élevées, l'utilisation de réseaux interpénétrés de polymères a été étudiée.

La technologie IPN, se base sur l'utilisation conjointe de deux types de monomère dans une même formulation. Ce mélange se compose d'une faible quantité de résine méthacrylate et d'une majorité de résine époxyde - amine. Les méthacrylates sont photopolymérisés sous une LED 395 nm en présence du photoamorceur TPO-L et permettent d'augmenter l'adhérence entre les fibres de carbone imprégnées. Les monomères restants sont réticulés lors d'une étape de polymérisation thermique, ce qui confère au matériau des propriétés thermomécaniques élevées. En utilisant un peroxyde dans la formulation, il a été possible d'obtenir un IPN avec une Tg supérieure à 100°C.

De plus, la pré-polymérisation photochimique assure un contrôle sur le pouvoir collant de la formulation. Ce dernier, après photopolymérisation, est toujours supérieur à celui de la résine époxyde - amine de référence. En outre, les mèches de fibres de carbone imprégnées de la formulation IPN permettent de fabriquer des composites dont les propriétés thermomécaniques sont très intéressantes. Cette étape a cependant mis en avant la difficile photopolymérisation des méthacrylates résultant de la faible pénétration de la lumière dans la fibre de carbone.

Forts de ces résultats, nous avons testé la technologie IPN dans le cadre de la fabrication d'un composite par enroulement filamentaire. Ces essais ont permis d'intégrer, avec succès, la technologie de photopolymérisation sur l'installation pilote. Le composite ainsi fabriqué présente des propriétés mécaniques proches des attentes du cahier des charges. Ses propriétés thermomécaniques sont en revanche plus faibles que celles obtenues en laboratoire. Ce résultat est imputable à l'absence de peroxyde dans la formulation. L'adhérence des mèches de fibres de carbone imprégnées de résine IPN a également été étudiée. La photopolymérisation s'est avérée

efficace pour augmenter le pouvoir collant de la résine, sans toutefois parvenir à faire adhérer les mèches lors de phases de dépose courbe. La combinaison des réactions de photopolymérisation et de polymérisation thermique, en présence de peroxyde, permet de résoudre ce problème.

La technologie IPN présente donc un intérêt certain pour le projet Light Tank. Étant basée sur des réactifs commerciaux, cette résine peut être formulée à grande échelle pour un usage industriel.

Cependant, des améliorations sont nécessaires pour corriger certains défauts de ce système. D'une part, la structure de l'IPN doit être étudiée pour connaitre les interactions entre les réseaux méthacrylate et époxyde - amine. De plus, un changement du monomère méthacrylate pourrait être envisagée pour optimiser les propriétés d'adhérence de la formulation. D'autre part, il est nécessaire d'améliorer le procédé de réticulation de la résine pour diminuer l'effet plastifiant des méthacrylates qui n'ont pas réagi lors de l'étape de photopolymérisation. Ce sont en effet ces derniers qui réduisent les propriétés thermomécaniques de la matrice IPN.

Cette approche permet donc de contrôler le pouvoir collant de la résine par photopolymérisation. Contrairement à la polymérisation photo-thermique de la formulation époxyde - anhydride qui était totalement nouvelle, la technologie IPN se base sur des travaux précédemment menés au laboratoire. De ce fait, elle présente un degré de maturité élevé, ce qui facilite et accélère son adaptation à un procédé d'enroulement filamentaire industriel. Actuellement, c'est l'approche la plus à même de répondre aux attentes du cahier des charges du projet Light Tank.

Conclusion générale

Les travaux menés durant cette thèse s'inscrivent dans le cadre du projet Light Tank initié par le groupe Magyar. L'objectif principal était de développer une formulation basée sur une résine époxyde photopolymérisable pouvant être utilisée pour fabriquer des matériaux composites par enroulement filamentaire. Le recours à une réaction de photopolymérisation devait permettre de résoudre trois problèmes récurrents : réduction du temps d'enroulement, contrôle de l'adhérence des fibres de carbone et augmentation de la stabilité thermique des réactifs. Pour y parvenir, plusieurs technologies basées sur des chimies différentes ont été étudiées.

Dans un premier temps, nous avons développé une technologie innovante basée sur la chimie des anhydrides. Ces durcisseurs offraient l'avantage d'être couramment utilisés pour polymériser des résines époxydes dans le milieu industriel. Une catalyse acide, par l'intermédiaire d'un complexe de type BF_3 - amine, nous a permis de réticuler notre système époxyde - anhydride par voie thermique. Nous avons ensuite montré qu'il était possible de photopolymériser la formulation sous la lumière UV - visible d'une LED 395 nm grâce à un système photocatalytique utilisant un sel d'iodonium et un dérivé thioxanthone. Par la suite, nous avons fabriqué une série de matériaux composites renforcés par des tissus de carbone en utilisant ces voies de manière successive : une pré-polymérisation photochimique qui accentue le pouvoir collant de la résine et conduit à la formation d'un préimprégné, puis une étape de post-polymérisation thermique qui achève la réticulation du matériau et lui confère ses propriétés thermomécaniques finales. Bien que prometteuse sur de nombreux aspects, la modification du cahier des charges au cours du projet (augmentation de la Tg minimale de 85°C à 115°C) ainsi que les températures de post-polymérisation trop élevées (généralement supérieures à 120°C pour avoir des propriétés thermomécaniques intéressantes) ont rendu cette technologie moins compétitive vis-à-vis d'autres chimies. Le développement de la technologie époxyde - anhydride a cependant permis de tester avec succès le procédé de polymérisation en deux étapes.

Cette approche a par la suite été reprise avec la technologie époxyde - TPP. Cette dernière utilise un sel de pyrylium capable de réticuler une résine époxyde par voie photochimique (395 nm) et thermique. Lorsque des mèches de carbone sont imprégnées par cette formulation puis photopolymérisées, il est possible de contrôler leur adhérence en faisant varier la dose lumineuse reçue. Cette étape de pré-polymérisation n'interfère pas avec la post-polymérisation thermique et permet d'obtenir des composites dont la Tg est supérieure à 100°C. La technologie époxyde - TPP nous a permis de fabriquer des matériaux composites par enroulement filamentaire dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques étaient proches des performances exigées par le cahier des charges. Néanmoins, la faible stabilité thermique du sel de pyrylium et son coût de

synthèse élevé restent des freins importants à l'utilisation de cette technologie à l'échelle industrielle.

Par la suite, nous avons développé un système de polymérisation dual-cure de résine époxyde basé sur un mélange de sels de sulfonium aliphatiques et aromatiques. Ces deux molécules sont capables d'amorcer la polymérisation des époxydes ; le sel de sulfonium aromatique lorsqu'il est irradié par une longueur d'onde ultraviolette (365 nm), le sel de sulfonium aliphatique lorsqu'il est échauffé au-delà de sa température d'amorçage. La combinaison de ces deux types d'amorceur au sein d'une même formulation permet de générer un front de polymérisation thermique photoinduit qui peut réticuler un composite opaque dans toute son épaisseur. Cette technologie est une alternative innovante pour photopolymériser un composite sans avoir recours à une étape de post-polymérisation thermique. Elle ne remplit cependant pas, à l'exception de sa bonne stabilité thermique, les critères du cahier des charges. En outre, son développement est actuellement limité par la difficulté à se procurer le sel de sulfonium thermique en grande quantité. Ces travaux ont fait l'objet d'un article scientifique en cours de publication.

Pour finir, la technologie IPN met en œuvre les propriétés uniques des réseaux interpénétrés de polymères pour associer, au sein d'un même matériau, les caractéristiques des réseaux méthacrylates et époxydes - amines. L'étape de pré-polymérisation photochimique permet de réticuler en quelques secondes les monomères méthacrylates, ce qui conduit à une augmentation du pouvoir collant de la formulation. Par la suite, la polymérisation thermique du réseau époxyde - amine consolide les propriétés mécaniques du matériau. Des phénomènes de plastification ont été observés, qui peuvent être résolus par l'ajout d'un amorceur thermique radicalaire. L'un des principaux avantages de cette technologie est que tous les réactifs nécessaires à sa mise en œuvre sont disponibles commercialement et donc accessibles en grande quantité à des prix raisonnables. Elle présente également d'autres atouts très intéressants : formulation simple (réactifs liquides), propriétés mécaniques en accord avec le cahier des charges, stabilité thermique équivalente à la référence Magyar... Une optimisation de la technologie est cependant nécessaire pour améliorer sa température de transition vitreuse et sa résistance en cisaillement interlaminaire. L'utilisation d'autres méthacrylates et peroxydes est actuellement étudiée pour répondre à ces problématiques.

Les principales caractéristiques des approches présentées dans ce manuscrit sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 38 Caractéristiques des différentes technologies présentées dans ce manuscrit de thèse

	Époxyde - anhydride	Époxyde - TPP	Sulfonium dual-cure	IPN
Température de transition vitreuse	-	≈	- -	≈
Résistance à la traction	X	+	X	+
Module d'Young	X	+	X	+
Déformation à la rupture	X	+	X	+
Résistance en cisaillement interlaminaire	X	≈	X	≈
Disponibilité et coût des réactifs	+	-	- -	+
Stabilité thermique	+	-	+	+

- : Propriété inférieure aux attentes du cahier des charges
+ : Propriété supérieure aux attentes du cahier des charges
≈ : Propriété à la limite des attentes du cahier des charges
X : Propriété non étudiée

Bien qu'il ne permette pas de résumer l'entièreté des résultats du manuscrit, ce tableau aide à déterminer la technologie la plus à même de répondre aux attentes du cahier des charges. Ainsi, de toutes les approches étudiées, c'est le système IPN qui possède les meilleures caractéristiques chimiques et physiques pour répondre aux attentes du cahier des charges du projet. C'est actuellement la technologie la plus avancée pour fabriquer des composites répondant aux besoins du groupe Magyar.

Même si cette thèse arrive à son terme, le projet Light Tank n'est pas encore terminé. Les technologies développées durant cette période ont, pour la plupart, été testées sur une installation pilote d'enroulement filamentaire. D'ici à la fin du projet, nous espérons pouvoir fabriquer une citerne complète grâce à un procédé de fabrication incluant une étape de photopolymérisation. À court terme, c'est la technologie IPN qui serait la plus proche d'une utilisation industrielle.

Matériels et méthodes

Table des matières

I. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE 215

A) PRINCIPE 215

B) MATÉRIEL DE MESURE 216

II. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE 217

III. CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC) 217

IV. ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE (DMA) 218

V. SUIVI D'UN FRONT DE POLYMÉRISATION THERMIQUE 219

VI. ANALYSES MÉCANIQUES 219

VII. ADHÉRENCE DES FIBRES DE CARBONE 220

A) MESURE DE L'ADHÉRENCE ENTRE DEUX MÈCHES DE FIBRES DE CARBONE PAR ESSAIS DE TRACTION 221

B) MESURE DE L'ADHÉRENCE DES MÈCHES DE FIBRES DE CARBONE SUR DE L'ACIER INOXYDABLE LORS D'UNE DÉPOSE ROBOTISÉE 222

VIII. SOURCE DE LUMIÈRE ET SPECTRORADIOMÈTRE. 224

A) SOURCE DE LUMIÈRE 224

a) Lampe à vapeur de mercure : Lampe Hg / Hg-Xe 224

b) Lampe LED 225

B) SPECTRORADIOMÈTRE 225

I. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

A) Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique couramment utilisée pour déterminer la structure d'une molécule et son évolution. Une fonction chimique est représentée sur un spectre infrarouge par une, ou plusieurs, bandes caractéristiques de ses modes de vibration. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une fonction chimique est directement liée à sa concentration. Dans le cas d'une réaction de polymérisation, la disparition des fonctions réactives des monomères se manifeste par la disparition de la bande infrarouge correspondante. Pour quantifier cette disparition, nous calculons le taux de conversion, c'est-à-dire le pourcentage de fonctions réactives ayant réagi. Celui-ci se détermine en faisant le rapport des aires des bandes d'absorption étudiées. Une fonction de référence est généralement prise en compte dans le calcul pour compenser le phénomène de rétractation. Cette fonction est une structure chimique inerte dont la concentration ne varie pas durant la période d'analyse. Le taux de conversion se calcule selon l'équation ci-dessous:

Équation 2 Calcul du taux de conversion d'une fonction réactive en fonction du temps (RT-FTIR)

$$Taux\ de\ conversion\ (\%) = 100 \times (1 - \frac{A_t}{A_0} \times \frac{A_{ref\ 0}}{A_{ref\ t}})$$

Avec A_t : aire de la fonction étudiée au temps t ; A_0 : aire de la fonction étudiée à t=0 ; $A_{ref\ 0}$: aire de la fonction de référence à t = 0 ; $A_{ref\ t}$: aire de la fonction de référence au temps t.

La détermination du taux de conversion est une mesure relative qui dépend de l'intensité initiale de la bande étudiée. Le suivi d'une réaction de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier résolue dans le temps (RT-FTIR) permet de tracer l'évolution du taux de conversion des fonctions réactives en fonction du temps. Le taux de conversion maximal est mesuré au niveau du dernier point de la courbe. La vitesse maximale de conversion (Rc_{max}) est obtenue en mesurant la pente maximale de la courbe. La Figure 110 est un exemple de détermination du taux de conversion et de la vitesse de conversion d'une réaction de polymérisation d'une résine époxyde.

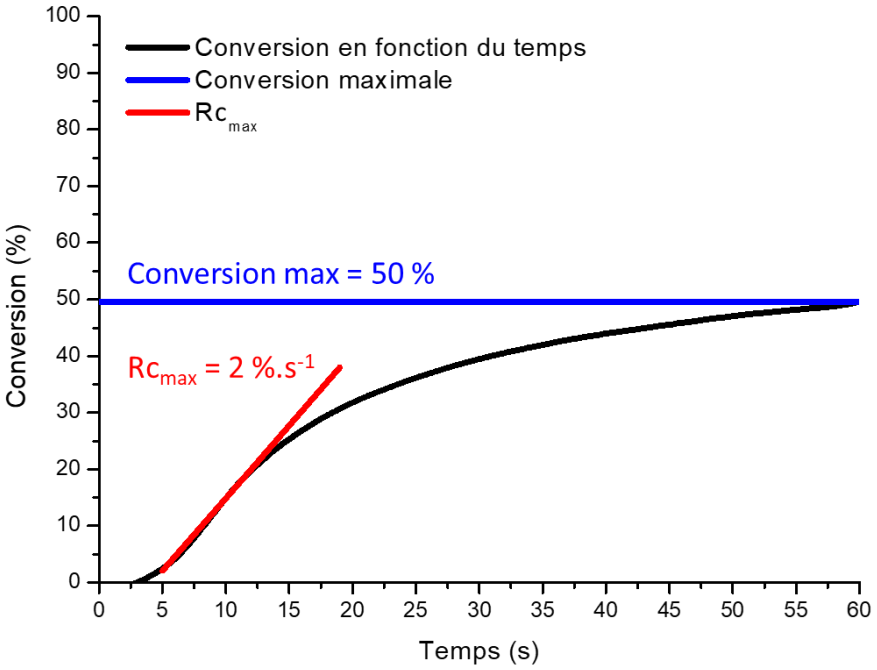


Figure 110 Suivi par RT-FTIR de la réaction de photopolymérisation de la Genomer 7210 en présence de sel de sulfonium Formulation : Genomer 7210 - TAS[SbF_6^-]

B) Matériel de mesure

Toutes les analyses de spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre a transformé de Fourier (FTIR) de type Vertex 70 de la marque Bruker. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé deux montages différents pour effectuer ces analyses (voir Figure 111) :

- Accessoire horizontal : utilisé pour suivre la réaction de polymérisation d'un échantillon d'épaisseur micrométrique. L'analyse se fait en transmittance et peut être résolue dans le temps (RT-FTIR) pour suivre la cinétique de réaction.
- Module ATR (cristal de germanium) : le montage ATR (Réflectance totale atténuée) permet de mesurer le profil infrarouge de l'extrême surface (0,66 µm de profondeur avec le germanium) d'un échantillon liquide ou solide. Dans le cadre de cette thèse, cette analyse surfacique nous a permis de déterminer le taux de conversion des échantillons de composites (qui aurait été bien trop épais et opaques pour des analyses en transmittance).



Figure 111 Accessoires pour Vertex 70
A gauche : accessoire horizontal (RT-FTIR) ; A droite : module ATR-FTIR (cristal de germanium)

II. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

La spectroscopie UV-Visible permet de quantifier l'absorption lumineuse d'une molécule en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. Cette technique permet de déterminer, entre autres, son coefficient d'absorption molaire (ε) et son maximum d'absorption (λ_{max}).

Nous avons mesuré les spectres d'absorption UV-visible avec un spectromètre de type SPECORD 210 de la marque Analytik Jena. Pour toutes les analyses, les réactifs étaient dissous dans de l'acétonitrile et les cuves utilisées étaient en quartz.

III. CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC)

Une analyse par DSC permet de déterminer les propriétés thermiques d'un matériau. Pour un polymère, elle apporte des informations relatives à ses transitions de phase, notamment sa température de transition vitreuse (Tg) et son enthalpie de polymérisation (ΔH).

L'expérience consiste à comparer la chaleur nécessaire pour chauffer un échantillon par rapport à une référence, dans notre cas de l'air. L'analyse se décompose généralement en deux cycles de chauffe : le premier permet de mesurer l'exotherme de polymérisation. L'échantillon est ensuite refroidi avant de recommencer un autre cycle de chauffe. Celui-ci permet de mesurer la Tg du polymère. Le matériau étudié peut être en partie ou totalement réticulé, chargé ou vierge.

Durant la majeure partie de cette thèse, nous avons utilisé l'appareil de DSC suivant :

Marque : TA Instruments - modèle : Q200 - Creuset aluminium hermétique - Balayage N_2 : analyses des propriétés thermiques des échantillons en mode standard.

Nous avons utilisé un autre modèle de DSC pour les analyses en mode modulé :

Marque : TA Instruments - modèle : Q25 - Creuset aluminium hermétique - Balayage N_2 : analyses des propriétés thermiques des échantillons en mode modulé. Permet de séparer les phénomènes réversibles (fusion, Tg, …) des phénomènes irréversibles (évaporation, dégradation, …).

Toutes les analyses thermiques présentées dans ce manuscrit ont été réalisées, sauf mention dans les paramètres expérimentaux, en mode standard. La Tg est mesurée au point d'inflexion (Midpoint - DIN sur Figure 11) du décrochement de la ligne de base.

IV. ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE (DMA)

Une analyse DMA permet de déterminer les propriétés thermomécaniques d'un échantillon. Pour étudier un matériau composite à matrice polymère, nous relevons la température à laquelle apparait le changement de phase entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux. Cette valeur de transition vitreuse permet de compléter celle mesurée par DSC. Cette modification structurelle se manifeste par les évènements suivants :

- Rupture de pente du module de conservation : G'
- Maximum du module de perte : G''
- Maximum de la tangente Delta (Tan Delta)

La transition vitreuse d'un polymère se produisant sur une gamme de température plus ou moins étendue, nous estimons dans cette thèse que la Tg obtenue par DMA est comprise entre la rupture de pente de G' et le maximum de la tangente Delta. Bien que mettant en jeux des phénomènes physico-chimiques différents, la Tg d'un polymère obtenue par DSC est généralement comparable à la Tg mesurée par DMA au niveau de la rupture de pente de G'. Pour effectuer ces analyses, nous avons utilisé l'appareillage suivant :

Marque : TA Instruments - modèle : Q800 - Mode Single Cantilever (fréquence : 1 Hz ; amplitude : 15 µm) : utilisée pour obtenir les propriétés thermomécaniques d'un matériau composite, notamment sa Tg.

La DMA est plus efficace pour déterminer la température de transition vitreuse d'un composite que la DSC. Pour cette dernière, la présence de renforts réduit le signal thermique et donc la précision de la mesure.

V. SUIVI D'UN FRONT DE POLYMÉRISATION THERMIQUE

Le suivi du déplacement d'un front de polymérisation thermique est réalisé en mesurant la température d'un échantillon à différents points en fonction du temps. Pour y parvenir, nous avons à notre disposition deux appareils de mesure :

Marque : FLIR Systems - modèle : A300-Series : La caméra thermique mesure la température surfacique d'une zone dans le temps. Chaque enregistrement est composé de 320 x 240 pixels, chacun relié à une valeur de température.

La caméra ne peut pas filmer à travers un matériau opaque. Ainsi, pour suivre le déplacement du front de polymérisation thermique de notre photocomposite, nous avons utilisé plusieurs thermocouples :

Marque : Fourier Systems - modèle : DaqPro 5300 - Thermocouple de type K : Les thermocouples ont mesuré la température entre les couches opaques du matériau photocomposite.

Ces deux méthodes de mesure ont été uniquement utilisées pour la caractérisation de notre système sulfonium dual-cure.

VI. ANALYSES MÉCANIQUES

L'analyse des propriétés mécaniques d'un matériau composite apporte des informations sur l'homogénéité de sa structure et de l'interface matrice - renforts. Au cours de cette thèse, nous avons été amenés à réaliser des essais de traction et de cisaillement interlaminaire. Les premiers sont réalisés dans le sens de la fibre de carbone et permettent de mesurer la résistance à la rupture du matériau en traction. Les seconds sont réalisés avec un montage de flexion 3-points sur appuis rapprochés et apportent des informations sur l'état de la matrice et sur son interaction avec les renforts.

Ces essais ont tous été réalisés sur le même appareil :

Marque : Instron - modèle : 5985 - 250 kN - extensomètre (traction) : Instron - L0=70 mm

Les analyses mécaniques présentées dans ce document ont toutes été réalisées selon les conditions décrites dans les normes suivantes :

- Essais de traction : ISO 527-5 / B / 2
- Essais de cisaillement : NF EN ISO 14130

Pour les essais de cisaillement interlaminaire, la rupture de l'éprouvette peut se faire selon plusieurs modes. La Figure 112 présente deux modes de ruptures d'un échantillon de matériau composite.

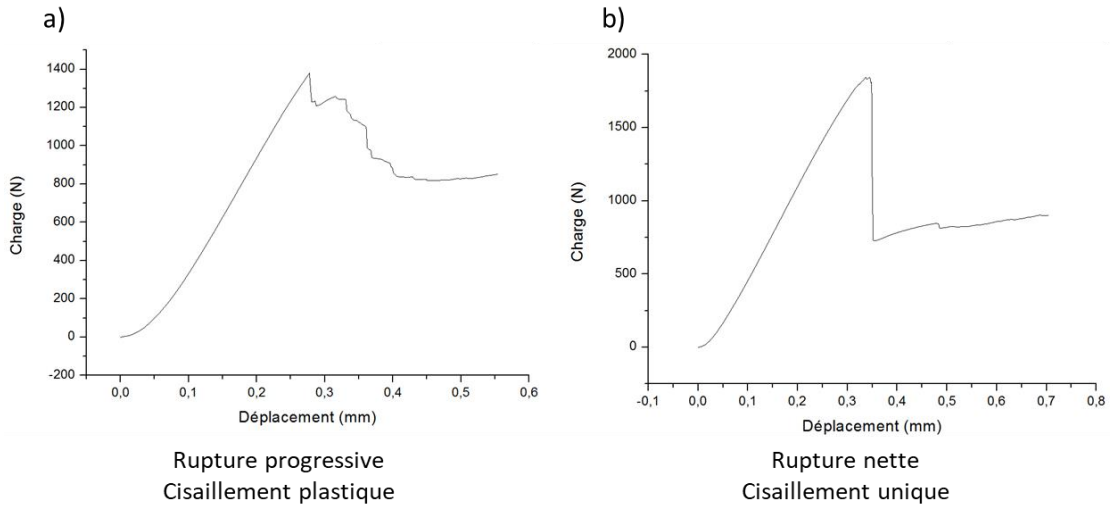


Figure 112 a) Cisaillement plastique : non conforme à la norme NF EN ISO 14130
L'échantillon se casse selon plusieurs zones de ruptures distinctes.
b) Cisaillement unique : conforme à la norme NF EN ISO 14130
L'échantillon se casse selon une unique rupture nette.

Un mode de rupture acceptable, comme le cisaillement unique, témoigne de la bonne cohésion des plis du matériau. À l'inverse, une rupture non acceptable, comme le cisaillement plastique, témoigne d'une certaine élasticité de la matrice, qui se traduit par une plus faible cohérence du composite.

VII. ADHÉRENCE DES FIBRES DE CARBONE

Pour estimer l'augmentation du pouvoir collant de la résine après photopolymérisation, nous avons mis en place deux expérimentations. La première permet de quantifier l'adhérence entre deux mèches de fibres de carbone. La seconde permet d'évaluer l'adhérence des mèches de carbone imprégnées sur un moule en acier inoxydable lors d'une phase de dépose robotisée.

A) Mesure de l'adhérence entre deux mèches de fibres de carbone par essais de traction

Deux mèches de fibres de carbone (T700S - 24 K) aux dimensions de 12 cm par 0,8 cm sont imprégnées manuellement avec une lame de racle. Les extrémités des mèches ne sont volontairement pas imprégnées sur deux centimètres pour avoir une zone d'imprégnation au format 10 cm par 0,8 cm (8 cm^2). En fonction du paramètre étudié, ces mèches subissent des traitements différents :

- Influence de la réaction de photopolymérisation : les mèches sont imprégnées, puis elles sont irradiées indépendamment sur chaque face à la dose souhaitée. Après cette étape, les mèches sont collées l'une à l'autre. Elles sont ensuite directement analysées.
- Influence de la réaction de polymérisation thermique : les mèches sont imprégnées puis collées l'une à l'autre. La réaction de polymérisation se déroule à 23°C en l'absence de lumière. Les échantillons sont analysés à intervalles réguliers. Le temps de polymérisation est décompté dès que la résine est formulée.

Les échantillons ainsi préparés sont analysés par essais de traction dans les conditions suivantes :

- Marque : MTS - modèle : 20/N Capteur : 100 N (limite expérimentale : 90 N) : la machine de traction mesure la force nécessaire pour séparer les deux mèches de fibres de carbone.

Chaque extrémité non imprégnée de l'empilement est fixée dans l'un des mors de la machine de traction. L'analyse s'effectue à une vitesse de traction de 2 mm/min. Le capteur de force permet de mesurer précisément la force d'adhérence des deux fibres dans une gamme allant de 0,5 N à 90 N avec une précision de la mesure de 0,5 %. Cette analyse est effectuée à 20°C.

Les résultats sont présentés sous la forme d'un graphique avec pour abscisse le temps (s) et pour ordonnée la force d'adhérence des fibres (N). L'allure habituelle de ce type d'analyse est présentée sur la Figure 113.

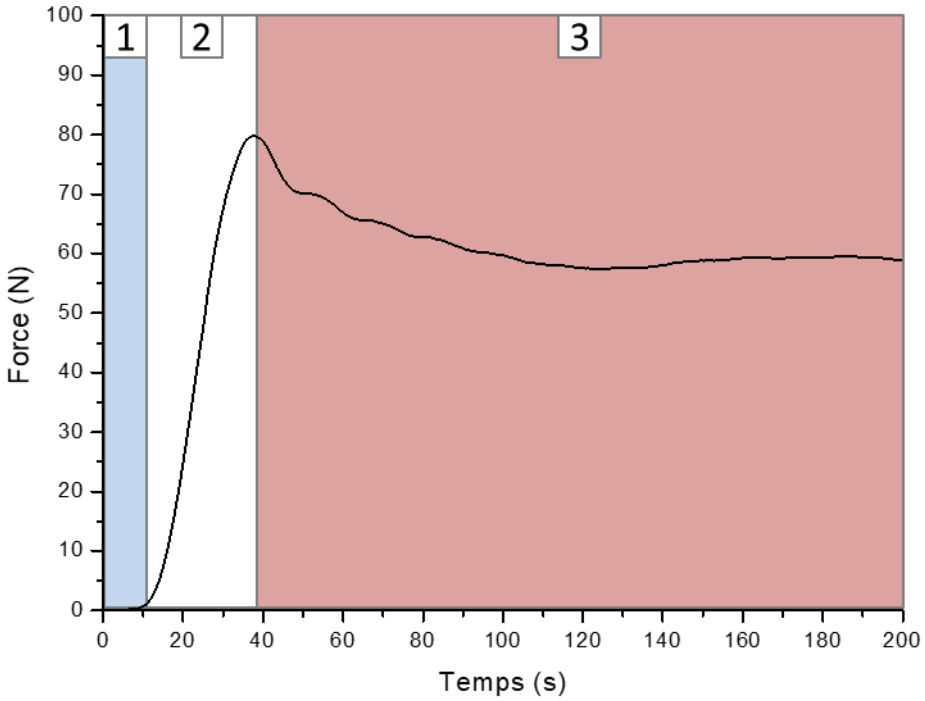


Figure 113 Exemple de résultats obtenus par traction. Les trois phases de l'analyse sont numérotées.

Les résultats obtenus par les essais de traction sont généralement divisés en 3 phases :

- Phase 1 : Force de traction faible. Mise en charge des mèches de carbone dans les mors de la machine de traction.
- Phase 2 : Augmentation brusque de la force de traction. Le maximum correspond à la force d'adhérence maximale entre les mèches de carbones.
- Phase 3 : Baisse puis stabilisation de la force de traction. Les mèches glissent entre elles et / ou dans les mors.

La force maximale de traction permet d'estimer l'adhérence entre les mèches de carbone. Plus celle-ci est élevée, plus l'adhérence entre les mèches est importante.

B) Mesure de l'adhérence des mèches de fibres de carbone sur de l'acier inoxydable lors d'une dépose robotisée

Ces essais ont été réalisés sur l'installation pilote d'enroulement filamentaire de l'usine SMFF du groupe Magyar.

Trois mèches de fibres de carbone (T700S - 24 K) sont imprégnées de résine avec un système d'imprégnation automatisé. Celles-ci sont ensuite pré-polymérisées photochimiquement sur chacune de leurs faces grâce à deux LED 395 nm dont l'irradiance est réglée entre 0 et 4 W/cm². Ces mèches photopolymérisées sont ensuite déposées par le robot sur un moule plat fait d'acier inoxydable. Un vérin simple effet permet d'assurer une force de compactage de

50 N. Ce dernier est couplé à une soupape d'échappement rapide, ce qui permet de maintenir un effort constant durant toute la trajectoire de dépose. Le compactage est entièrement assuré par le rouleau, et aucune tension n'est exercée sur les mèches en amont du rouleau de dépose. Celui-ci permet de déposer la mèche de carbone sur une surface plane tout en lui appliquant une force de compactage localisée, à l'inverse de l'enroulement filamentaire qui compacte les mèches grâce à la superposition de plusieurs couches. Ce système de dépose est schématisé sur la Figure 114.

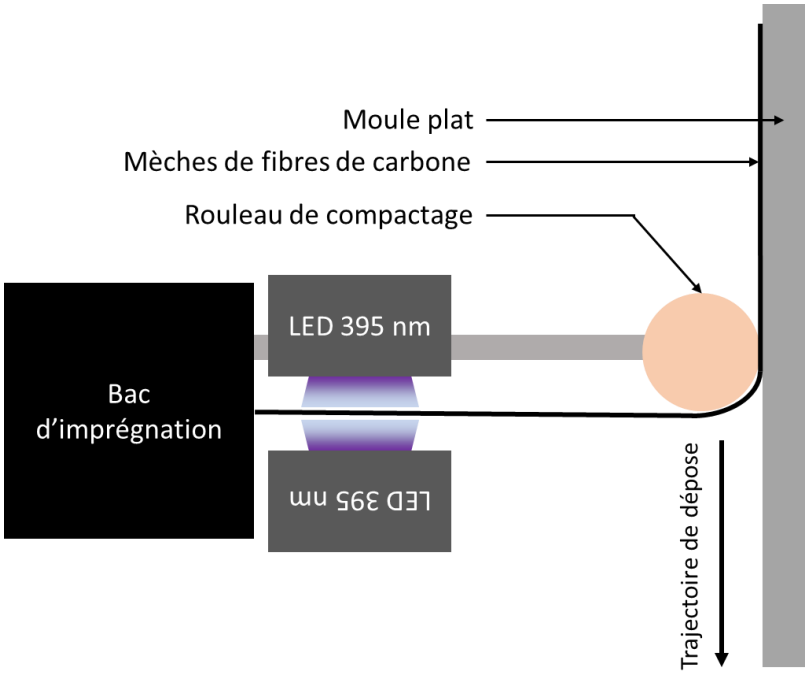


Figure 114 Schéma de l'installation de dépose des mèches de fibres de carbone

Pour tester la capacité adhésive de la résine, une trajectoire avec un rayon de courbure de 130 mm est programmée. Cette trajectoire peut se décomposer en trois étapes :

- Une trajectoire rectiligne « 1 » qui permet aux mèches d'avoir une accroche suffisante pour pouvoir entamer la prochaine étape.
- Une trajectoire courbe « 2 » qui nécessite d'avoir suffisamment de pouvoir collant pour éviter tout phénomène de glissement de mèches.
- Une trajectoire rectiligne « 3 ».

La vitesse de dépose des mèches est fixée à 2,7 m/min. Cette trajectoire de dépose est schématisée sur la Figure 115.

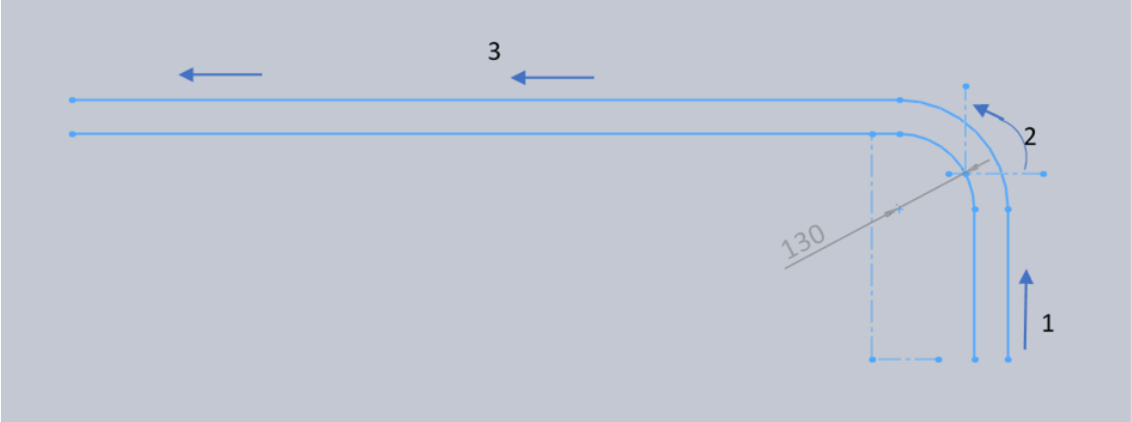


Figure 115 Trajectoire de dépose des mèches de carbone pour un rayon de courbure de 130 mm
1 : zone d'accroche de la mèche ; 2 : trajectoire courbe ; 3 : trajectoire rectiligne

Le but de ces essais est de comparer visuellement le comportement des mèches lors de la dépose, en fonction de la résine et des paramètres photoniques de pré-polymérisation.

VIII. SOURCE DE LUMIÈRE ET SPECTRORADIOMÈTRE.

Au sein du LPIM, nous disposons de plusieurs sources de lumière avec des spectres d'émission différents. Pour mesurer le flux de rayonnement de ces systèmes radiatifs en fonction de la longueur d'onde, nous sommes amenés à utiliser des spectroradiomètres. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé plusieurs types de lampes et de spectroradiomètres.

A) Source de lumière

a) Lampe à vapeur de mercure : Lampe Hg / Hg-Xe

Ce type de lampe émet de la lumière polychromatique dans le domaine des UV-B et UV-A. La composition du gaz présent dans le bulbe de la lampe modifie le spectre d'émission de la lampe. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux lampes de ce type :

- Marque : Hamamatsu - modèle : Lightningcure® LC8 - bulbe Hg-Xe - réflecteur 254 nm : lampe utilisée pour les suivis de photopolymérisation par RT-FTIR (technologie époxyde - anhydride sous UV).
- Marque : Fusion UV System Inc. (Heraeus) - Modèle : bulbe de type H (13 mm) : lampe utilisée pour photopolymériser des matériaux composites sous UV.

b) Lampe LED

Les lampes LED émettent de la lumière monochromatique, notamment dans le domaine des UV-A et du visible. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux modèles de LED :

- Marque : UWave - modèle : UFIBER™ - longueur d'onde d'émission centrée en 365 nm ou 395 nm : lampes utilisées pour les suivis de photopolymérisation par RT-FTIR et pour l'étude du système sulfonium dual-cure (sauf pour la fabrication du photocomposite).
- Marque : Phoseon - modèle : FireJet™ (FJ200) - longueur d'onde d'émission centrée en 365 nm ou 395 nm - fenêtre d'émission de 2 cm par 15 cm : lampes utilisées pour photopolymériser les matériaux composites et photocomposites sous lumière visible.

B) Spectroradiomètre

La quantification du flux lumineux des systèmes d'irradiation se fait au niveau du centre du faisceau lumineux. Les irradiances et les doses lumineuses sont mesurées grâce à deux spectroradiomètres :

- Marque : OceanOptics - modèle : HR4000 : gamme de mesure : 200 nm à 1100 nm : spectroradiomètre à fibre optique utilisé pour calibrer l'irradiation lors des suivis de photopolymérisation par RT-FTIR.
- Marque : Opsytec Dr. Groebel - modèle : UVPAD - gamme de mesure : 200 nm à 440 nm : spectroradiomètre compacte utilisé pour calibrer l'irradiation lors de la fabrication des composites époxyde - anhydride, composites époxyde - TPP, composites IPN et pour l'étude du système sulfonium dual-cure (sauf expérimentation avec RT-FTIR).

Références bibliographiques

1 G. Marsh, Airbus A350 XWB update, *Reinf. Plast.*, 2010, 54, 20-24.

2 Y. D. Huang, L. Liu, J. H. Qiu et L. Shao, Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber composites, *Compos. Sci. Technol.*, 2002, 62, 2153-2159.

3 Marketsandmarkets.com, Biocomposites Market by Fiber, Polymer, Product, End-Use Industry, and Region - Global Forecast to 2022, https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biocomposite-market-258097936.html.

4 JEC-GROUP, Overview of the global composites markets: at the crossroads, http://www.jeccomposites.com/about-jec/press-releases/le-jec-observer-une-vision-globale-du-marche-des-composites.

5 P. Bono, A. Le Duc, M. Lozachmeur et A. Day, Materiaux: les nouveaux champs de recherche et developpement pour la valorisation des fibres vegetales techniques (lin fibres et chanvre), *OCL - Oilseeds fats*, 2015, 22, D613.

6 J.-M. Berthelot, in *Composite Materials Mechanical Behavior and Structural Analysis*, 1999, p. 228-264.

7 M. Cano, L. Autrique et L. Perez, Faisabilité de la mesure du taux de fibres dans un composite préimprégné par une méthode non destructive, 2014, 1-8.

8 H. Yoshida, T. Ogasa et R. Hayashi, Statistical approach to the relationship between ILSS and void content of CFRP, *Compos. Sci. Technol.*, 1986, 25, 3-18.

9 J. S. U. Schell, M. Renggli, G. H. van Lenthe, R. Müller et P. Ermanni, Micro-computed tomography determination of glass fibre reinforced polymer meso-structure, *Compos. Sci. Technol.*, 2006, 66, 2016-2022.

10 H. Jeong et D. K. Hsu, Experimental analysis of porosity-induced ultrasonic attenuation and velocity change in carbon composites, *Ultrasonics*, 1995, 33, 195-203.

11 P. S. Engel, H. J. Park, H. Mo et S. Duan, The reaction of α-phenethyl radicals with 1,4-benzoquinone and 2,6-di-tert-butyl-1,4-benzoquinone, *Tetrahedron*, 2010, 66, 8805-8814.

12 T. Takahashi, Y. Ikejiri, S. Himori et H. Gotoh, Polymerization inhibition mechanism of 1,4-naphthoquinone by experimentation and DFT calculations, *Polym. J.*, 2019, 51, 929-934.

13 L. W. Jelinski, J. J. Dumais, A. L. Cholli, T. S. Ellis et F. E. Karasz, Nature of the Water-Epoxy Interaction, *Macromolecules*, 1985, 18, 1091-1095.

14 L. Shen, J. Haufe et M. K. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009 Utrecht The Netherlands, *Eur. Polysacch. Netw. Excell. Eur. Bioplastics*, 2009, 243 pp.

15 C. Barrère et F. Dal Maso, Résines époxy réticulées par des polyamines : Structure et propriétés, *Rev. l'Institute Fr. du Pet.*, 1997, 52, 317-335.

16 F. G. Garcia, M. E. Leyva, M. G. Oliveira, A. A. A. De Queiroz et A. Z. SimõEs, Influence of chemical structure of hardener on mechanical and adhesive properties of epoxy polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, 117, 2213-2219.

17 MURAYAMA T et BELL JP, Relation Between the Network Structure and Dynamic Mechanical Properties of a Typical Amine-Cured Epoxy Polymer, *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys*, 1970, 8, 437-445.

18 G. R. Palmese et R. L. McCullough, Effect of epoxy–amine stoichiometry on cured resin material properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, 46, 1863-1873.

19 G. Rist, A. Borer, K. Dietliker, V. Desobry, J. P. Fouassier et D. Ruhlmann, Sensitization of α-Aminoketone Photoinitiators: A Time-Resolved CIDNP and Laser Spectroscopy Investigation, *Macromolecules*, 1992, 25, 4182-4193.

20 S. Hu, X. Wu et D. C. Neckers, Methyl phenylglyoxylate as a photoinitiator, *Macromolecules*, 2000, 33, 4030-4033.

21 J. Pierrel, A. Ibrahim, C. Croutxé-Barghorn et X. Allonas, Effect of the oxygen affected layer in multilayered photopolymers, *Polym. Chem.*, 2017, 8, 4596-4602.

22 J. V. Crivello et J. H. W. Lam, Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization, *Macromolecules*, 1977, 10, 1307-1315.

23 J. V. Crivello et J. H. W. Lam, Photoinitiated Cationic Polymerization With Triarylsulfonium Salts., *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1979, 17, 977-999.

24 J. V. Crivello et J. H. W. Lam, Dye-Sensitized Photoinitiated Cationic Polymerization., *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1978, 16, 2441-2451.

25 J. V. Crivello et J. H. W. Lam, Dye-Sensitized Photoinitiated Cationic Polymerization. the System: Perylene-Triarylsulfonium Salts., *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1979, 17, 1059-1065.

26 G. Smets, A. Aerts et J. Erum, Photochemical initiation of cationic polymerization and its kinetics, *Polym. J.*, 1980, 12, 539-547.

27 J. V. Crivello et J. H. W. Lam, Photoinitiated Cationic Polymerization By Diarylchloronium and Diarylbromonium Salts., *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1978, 16, 563-571.

28 R. Bowser et R. Stephen Davidson, Iron-arene complexes as free radical and cationic photoinitiators, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 1994, 77, 269-276.

29 J. V. Crivello, The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1999, 37, 4241-4254.

30 J. F. Cameron et J. M. J. Frechet, Base Catalysis in Imaging Materials. 1. Design and Synthesis of Novel Light-Sensitive Urethanes as Photoprecursors of Amines, *J. Org. Chem.*, 1990, 55, 5919-5922.

31 A. Romano, I. Roppolo, M. Giebler, K. Dietliker, Možina, P. Šket, I. Mühlbacher, S. Schlögl et M. Sangermano, Stimuli-responsive thiol-epoxy networks with photo-switchable bulk and surface properties, *RSC Adv.*, 2018, 8, 41904-41914.

32 A. M. Sarker, Y. Kaneko, A. V. Nikolaitchik et D. C. Neckers, Photoinduced electron-transfer reactions: Highly efficient cleavage of C-N bonds and photogeneration of tertiary amines, *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 5375-5382.

33 X. Sun, J. P. Gao et Z. Y. Wang, Bicyclic guanidinium tetraphenylborate: A photobase generator and a photocatalyst for living anionic ring-opening polymerization and cross-linking of polymeric materials containing ester and hydroxy groups, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 8130-8131.

34 K. Arimitsu, Development of highly sensitive photoreactive materials utilizing photo base-generating reactions and base proliferation reactions, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi/Journal Synth. Org. Chem.*, 2012, 70, 508-516.

35 V. Kottisch, Q. Michaudel et B. P. Fors, Photocontrolled Interconversion of Cationic and Radical Polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 10665-10668.

36 J. Christmann, S. Shi, A. Ibrahim, C. Ley, C. Croutxé-Barghorn, M. Bessières et X. Allonas, Mechanistic Investigation of a Dual Bicyclic Photoinitiating System for Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Materials, *J. Phys. Chem. B*, 2017, 121, 1972-1981.

37 D. Wang, F. Szillat, J. P. Fouassier et J. Lalevée, Remarkable versatility of silane/iodonium salt as redox free radical, cationic, and photopolymerization initiators, *Macromolecules*, 2019, 52, 5638-5645.

38 D. Wang, P. Garra, J. P. Fouassier et J. Lalevée, Silane/iodonium salt as redox/thermal/photoinitiating systems in radical and cationic polymerizations for laser write and composites, *Polym. Chem.*, 2020, 11, 857-866.

39 Beer, Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten, *Ann. Phys.*, 1852, 162, 78-88.

40 W. D. Cook, Factors Affecting the Depth of Cure of UV -polymerized Composites, *J. Dent. Res.*, 1980, 59, 800-808.

41 S. Adanur et Y. Arumugham, Characteristics of ultraviolet cured glass-epoxy textile composites: Part 1: Experimental procedures and testing, *J. Ind. Text.*, 2002, 32, 93-106.

42 S. Adanur et Y. Arumugham, Characteristics of ultraviolet cured glas-epoxy composites part 2: Results and discussion, *J. Ind. Text.*, 2002, 32, 107-118.

43 D. Maréchal, X. Allonas, M. Lecompère et A. Criqui, Novel Dual-Cure Initiating System for Cationic Polymerization of Epoxides, *Macromol. Chem. Phys.*, 2016, 217, 1169-1173.

44 M. Lecompère, X. Allonas, D. Maréchal et A. Criqui, Dual-cure photo-thermal initiating system for cationic polymerization of epoxy under led visible light, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2017, 30, 399-404.

45 J. V. Crivello et M. Sangermano, Visible and Long-Wavelength Photoinitiated Cationic Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2001, 39, 343-356.

46 L. S. Coons, B. Rangarajan, D. Godshall et A. B. Scranton, in *ACS Symposium Series*, 1997, vol. 673, p. 203-218.

47 N. S. Kenning, B. A. Ficek, C. C. Hoppe et A. B. Scranton, Spatial and temporal evolution of the photoinitiation rate for thick polymer systems illuminated by polychromatic light: Selection of efficient photoinitiators for LED or mercury lamps, *Polym. Int.*, 2008, 57, 1134-1140.

48 P. Carion, A. Ibrahim, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn et G. L'Hostis, Frontal free-radical photopolymerization of thick samples: Applications to LED-induced fiber-reinforced polymers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2019, 57, 898-906.

49 P. Compston, J. Schiemer et A. Cvetanovska, Mechanical properties and styrene emission levels of a UV-cured glass-fibre/vinylester composite, *Compos. Struct.*, 2008, 86, 22-26.

50 G. S, P. M.-J, M. C, H. B, I. A et L. G, in *23ème Congrès Français de Mécanique*, éd. A. F. de Mécanique, Lille, 2017.

51 B. Hasiaoui, A. Ibrahim, G. L'Hostis, K. Gautier, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn, B. Durand et F. Laurent, Free radical photopolymerization process for fiber-reinforced polymer: Effect on the mechanical properties, *Polym. Adv. Technol.*, 2019, 30, 902-909.

52 J. Kinard et J. Colton, Material systems for rapid manufacture of composite structures, *Polym. Compos.*, 2000, 21, 918-930.

53 J. R. Nowers et B. Narasimhan, The effect of interpenetrating polymer network formation on polymerization kinetics in an epoxy-acrylate system, *Polymer (Guildf).*, 2006, 47, 1108-1118.

54 C. H. Park, S. W. Lee, J. W. Park et H. J. Kim, Preparation and characterization of dual curable adhesives containing epoxy and acrylate functionalities, *React. Funct. Polym.*, 2013, 73, 641-646.

55 A. Mariani, S. Bidali, S. Fiori, M. Sangermano, G. Malucelli, R. Bongiovanni et A. Priola, UV-ignited frontal polymerization of an epoxy resin, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2004, 42, 2066-2072.

56 D. Bomze, P. Knaack et R. Liska, Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C-C labile compounds, *Polym. Chem.*, 2015, 6, 8161-8167.

57 N. Klikovits, R. Liska, A. D'Anna et M. Sangermano, Successful UV-Induced RICFP of Epoxy-Composites, *Macromol. Chem. Phys.*, 2017, 218, 1700313.

58 M. Sangermano, A. D'Anna, C. Marro, N. Klikovits et R. Liska, UV-activated frontal polymerization of glass fibre reinforced epoxy composites, *Compos. Part B Eng.*, 2018, 143, 168-171.

59 M. Sangermano, I. Antonazzo, L. Sisca et M. Carello, Photoinduced cationic frontal polymerization of epoxy–carbon fibre composites, *Polym. Int.*, 2019, 68, 1662-1665.

60 M. Sangermano, Recent advances in cationic photopolymerization, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2019, 32, 233-236.

61 D. Marechal, A. Criqui, X. Allonas et M. Lecompère, Composition polymérisable dual-cure-cationique et procédé de fabrication d'un revêtement ou d'un matériau composite mettant en oeuvre ladite composition, 2015, WO 2015/136180 A1.

62 M. Lecompère, X. Allonas, D. Maréchal et A. Criqui, Versatility of Pyrylium Salt/Vinyl Ether Initiating System for Epoxide Dual-Cure Polymerization: Kick-Starting Effect of the Coinitiator, *Macromol. Rapid Commun.*, 2017, 38, 1600660.

63 A. D. Tran, T. Koch, P. Knaack et R. Liska, Radical induced cationic frontal polymerization for preparation of epoxy composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2020, 132, 105855.

64 A. Gupta et A. A. Ogale, Dual curing of carbon fiber reinforced photoresins for rapid prototyping, *Polym. Compos.*, 2002, 23, 1162-1170.

65 M. Retailleau, A. Ibrahim et X. Allonas, Dual-cure photochemical/thermal polymerization of acrylates: A photoassisted process at low light intensity, *Polym. Chem.*, 2014, 5, 6503-6509.

66 X. Allonas, A. Ibrahim, V. Charlot, M. Retailleau, F. Karasu et C. Croutxé-Barghorn, Development of new photoinitiating systems for depth curing of thick materials, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2015, 28, 25-29.

67 P. Garra, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, J. P. Fouassier et J. Lalevée, On-Demand Visible Light Activated Amine/Benzoyl Peroxide Redox Initiating Systems: A Unique Tool To Overcome the Shadow Areas in Photopolymerization Processes, *Macromolecules*, 2016, 49, 9371-9381.

68 J. Mutter, J. Naumann, C. Sadaghiani, H. Walach et G. Drasch, Amalgam studies: Disregarding basic principles of mercury toxicity, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 2004, 207, 391-397.

69 M. Rathore, A. Singh et V. A. Pant, The dental amalgam toxicity fear: A myth or actuality, *Toxicol. Int.*, 2012, 19, 81-88.

70 N. J. M. Opdam, E. M. Bronkhorst, J. M. Roeters et B. A. C. Loomans, A retrospective clinical study on longevity of posterior composite and amalgam restorations, *Dent. Mater.*, 2007, 23, 2-8.

71 R. L. Bowen, Compatibility of Various Materials with Oral Tissues. I: The Components in Composite Restorations, *J. Dent. Res.*, 1979, 58, 1493-1503.

72 H. R. Stanley, R. L. Bowen et J. Folio, Compatibility of Various Materials with Oral Tissues. II: Pulp Responses to Composite Ingredients, *J. Dent. Res.*, 1979, 58, 1507-1517.

73 W. D. Cook, Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system, *Polymer (Guildf).*, 1992, 33, 600-609.

74 P. P. A. C. Albuquerque, M. L. Bertolo, L. M. A. Cavalcante, C. Pfeifer et L. F. S. Schneider, Degree of conversion, depth of cure, and color stability of experimental dental composite formulated with camphorquinone and phenanthrenequinone photoinitiators, *J. Esthet. Restor. Dent.*, 2015, 27, S49-S57.

75 I. Tena, A. Esnaola, M. Sarrionandia, I. Ulacia, J. Torre et J. Aurrekoetxea, Out of die ultraviolet cured pultrusion for automotive crash structures, *Compos. Part B Eng.*, 2015, 79, 209-216.

76 I. Saenz-Dominguez, I. Tena, A. Esnaola, M. Sarrionandia, J. Torre et J. Aurrekoetxea, Design and characterisation of cellular composite structures for automotive crash-boxes manufactured by out of die ultraviolet cured pultrusion, *Compos. Part B Eng.*, 2019, 160, 217-224.

77 Acquisition of DuPont Performance Coatings by The Carlyle Group Completed, *JOT-International Surf. Technol.*, 2013, 6, 6-6.

78 European Platform of Photo Composites, http://www.lpim.uha.fr/eppc/index.html.

79 Y. Liu, B. Zwingmann et M. Schlaich, Carbon fiber reinforced polymer for cable structures-a review, *Polymers (Basel).*, 2015, 7, 2078-2099.

80 M. Ivankovic, L. Incarnato, J. M. Kenny et L. Nicolais, Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 90, 3012-3019.

81 B. Steinmann, Investigations on the curing of epoxy resins with hexahydrophthalic anhydride, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, 37, 1753-1776.

82 N. Boquillon et C. Fringant, Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: Influence of different catalysts and anhydride hardeners, *Polymer (Guildf).*, 2000, 41, 8603-8613.

83 W. H. Park, J. K. Lee et K. J. Kwon, Cure behavior of an epoxy-anhydride-imidazole system, *Polym. J.*, 1996, 28, 407-411.

84 S. Montserrat, C. Flaqué, M. Calafell, G. Andreu et J. Málek, Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system, *Thermochim. Acta*, 1995, 269-270, 213-229.

85 B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993.

86 F. I. Altuna, L. H. Espósito, R. A. Ruseckaite et P. M. Stefani, Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, 120, 789-798.

87 P. Guerrero, K. De La Caba, A. Valea, M. A. Corcuera et I. Mondragon, Influence of cure schedule and stoichiometry on the dynamic mechanical behaviour of tetrafunctional epoxy resins cured with anhydrides, *Polymer (Guildf).*, 1996, 37, 2195-2200.

88 C. S. Wang et C. Kwag, Cure kinetics of an epoxy-anhydride-imidazole resin system by isothermal DSC, *Polym. Polym. Compos.*, 2006, 14, 445-454.

89 H. Gu, J. Guo, H. Wei, X. Yan, D. Ding, X. Zhang, Q. He, S. Tadakamalla, X. Wang, T. C. Ho, S. Wei et Z. Guo, Transparent anhydride-cured epoxy nanocomposites reinforced with polyaniline stabilized nanosilica, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 8152-8165.

90 J. D. B. Smith, Metal acetylacetonates as latent accelerators for anhydridehyphen;cured epoxy resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 979-986.

91 N. Bouillon, J.-P. Pascault et L. Tighzert, Epoxy prepolymers cured with boron trifluoride-amine complexes, 1. Influence of the amine on the curing window, *Die Makromol. Chemie*, 1990, 191, 1403-1416.

92 J. J. Harris et S. C. Temin, Proposed mechanism for the curing of epoxy resins with amine-lewis acid complexes or salts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, 10, 523-534.

93 E. Urbaczewski-Espuche, J. F. Gerard, J. P. Pascault, G. Reffo et H. Sautereau, Toughness improvement of an epoxy/anhydride matrix. Influence on processing and fatigue properties of unidirectional glass–fiber composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 47, 991-1002.

94 C. Di, J. Yu, B. Wang, A. K. T. Lau, B. Zhu et K. Qiao, Study of hybrid nanoparticles modified epoxy resin used in filament winding composite, *Materials (Basel).*, 2019, 12, 1-11.

95 K. Dušek, S. Luňák et L. Matějka, Gelation in the curing of epoxy resins with anhydrides, *Polym. Bull.*, 1982, 7, 145-152.

96 L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorny, K. Bouchal et K. Dusek, Curing Epoxy Resins With Anhydrides. Model Reactions and Reaction Mechanism., *J. Polym. Sci. A1.*, 1983, 21, 2873-2885.

97 L. Matějka, S. Pokorný et K. Dušek, Acid curing of epoxy resins: a comparison between the polymerization of diepoxide-diacid and monoepoxide-cyclic anhydride systems, *Die Makromol. Chemie*, 1985, 186, 2025-2036.

98 J. Cañavate, X. Colom, P. Pagès et F. Carrasco, Study of the curing process of an epoxy resin by FTIR spectroscopy, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 2000, 39, 937-943.

99 B. M. V. Romão, M. F. Diniz, M. F. P. Azevedo, V. L. Lourenço, L. C. Pardini, R. C. L. Dutra et F. Burel, Characterization of the curing agents used in epoxy resins with TG/FT-IR technique, *Polimeros*, 2006, 16, 94-98.

100 F. Delor-Jestin, D. Drouin, P. Y. Cheval et J. Lacoste, Thermal and photochemical ageing of epoxy resin - Influence of curing agents, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 1247-1255.

101 R. E. Smith, F. N. Larsen et C. L. Long, Epoxy resin cure. II. FTIR analysis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 3713-3726.

102 M. C. Finzel, J. Delong et M. C. Hawley, Effect of stoichiometry and diffusion on an epoxy/amine reaction mechanism, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1995, 33, 673-689.

103 T. Zhou, X. Wang, G. U. Mingyuan et X. Liu, Study of the thermal conduction mechanism of nano-SiC/DGEBA/EMI-2,4 composites, *Polymer (Guildf).*, 2008, 49, 4666-4672.

104 J. V. Crivello, in *Initiators — Poly-Reactions — Optical Activity*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005, vol. 62, p. 1-48.

105 Z. Zhang, E. Beatty et C. P. Wong, Study on the curing process and the gelation of epoxy/anhydride system for no-flow underfill for flip-chip applications, *Macromol. Mater. Eng.*, 2003, 288, 365-371.

106 J. D. Oxman, D. W. Jacobs, M. C. Trom, V. Sipani, B. Ficek et A. B. Scranton, Evaluation of initiator systems for controlled and sequentially curable free-radical/cationic hybrid photopolymerizations, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2005, 43, 1747-1756.

107 R. Matthes, Guidelines on limits of exposure to ultraviolet radiation of wavelengths between 180 nm and 400 nm (incoherent optical radiation), *Health Phys.*, 2004, 87, 171-186.

108 J. D. Cho et J. W. Hong, UV-initiated free radical and cationic photopolymerizations of acrylate/epoxide and acrylate/vinyl ether hybrid systems with and without photosensitizer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93, 1473-1483.

109 J. P. Fouassier, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, X. Allonas et C. Ley, Dyes as photoinitiators or photosensitizers of polymerization reactions, *Materials (Basel).*, 2010, 3, 5130-5142.

110 S. Shi, C. Croutxé-Barghorn et X. Allonas, Photoinitiating systems for cationic photopolymerization: Ongoing push toward long wavelengths and low light intensities, *Prog. Polym. Sci.*, 2017, 65, 1-41.

111 B. Aydogan, Y. Yagci, L. Toppare, S. Jockusch et N. J. Turro, Photoinduced electron transfer reactions of highly conjugated thiophenes for initiation of cationic polymerization and conjugated polymer formation, *Macromolecules*, 2012, 45, 7829-7834.

112 E. Urbaczewski, J. Pascault, H. Sautereau, M. Macromoltculaires, U. R. A. Cnrs, I. National, C. C. Riccardi, S. S. Moschiac et R. J. J. Williams, Diluent on the Cure Kinetics of Epoxy / Amine Formulations, *Macromol. Chem. Phys.*, 1990, 953, 943-953.

113 J. Mattay, M. Vondenhof et R. Denig, Pyrylium Salts as Photosensitizers in Homogeneous and Heterogeneous Electron-Transfer Catalysis. – A Comparison with Cyano Arenes, *Chem. Ber.*, 1989, 122, 951-958.

114 M. A. Miranda et H. García, 2,4,6-Triphenylpyrylium Tetrafluoroborate as an Electron-Transfer Photosensitizer, *Chem. Rev.*, 1994, 94, 1063-1089.

115 F. Galindo et M. A. Miranda, Pyrylium and thiopyrylium salts as electron transfer photosensitizers for the [2π+2π] cyclodimerization of poly (vinyl cinnamate) in solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 1998, 113, 155-161.

116 D. Maréchal, Polymérisation cationique photo-thermique de résines époxydes, *Univ. Haute-Alsace - LPIM, 2013*.

117 M. Lecompère, Conception d'un nouveau système amorçant dual-cure polyvalent pour la polymérisation cationique de résines époxydes, *Univ. Haute-Alsace - LPIM, 2017*.

118 H. Kricheldorf, R. Dunsing et A. S. Albet, Polylactones. XII: Cationic polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate, *Die Makromol. Chemie*, 1987, 188, 2453-2466.

119 H. R. Kricheldorf et J. Jenssen, Polylactones. 16. cationic polymerization of trimethylene carbonate and other cyclic carbonates, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.*, 1989, 26, 631-644.

120 T. Ariga, T. Takata et T. Endo, Cationic ring-opening polymerization of cyclic carbonates with alkyl halides to yield polycarbonate without the ether unit by suppression of elimination of carbon dioxide, *Macromolecules*, 1997, 30, 737-744.

121 J. V. Crivello et S. Liu, Photoinitiated cationic polymerization of epoxy alcohol monomers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2000, 38, 389-401.

122 J. V. Crivello, « kick-Starting » oxetane photopolymerizations, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2014, 52, 2934-2946.

123 J. V. Crivello, Investigations of the reactivity of « kick-started » oxetanes in photoinitiated cationic polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2014, 53, 586-593.

124 G. H. Kwak, S. J. Park et J. R. Lee, Thermal stability and mechanical behavior of cycloaliphatic-DGEBA epoxy blend system initiated by cationic latent catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 78, 290-297.

125 J. A. Pojman, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set*, Elsevier, 2012, vol. 4, p. 957-980.

126 D. Bomze, P. Knaack, T. Koch, H. Jin et R. Liska, Radical induced cationic frontal polymerization as a versatile tool for epoxy curing and composite production, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2016, 54, 3751-3759.

127 J. Zhou, S. Jia, W. Fu, Z. Liu et Z. Tan, Fast curing of thick components of epoxy via modified UV-triggered frontal polymerization propagating horizontally, *Mater. Lett.*, 2016, 176, 228-231.

128 N. Klikovits, R. Liska, A. D'Anna et M. Sangermano, Successful UV-Induced RICFP of Epoxy-Composites, *Macromol. Chem. Phys.*, 2017, 218, 1700313.

129 J. V. Crivello et J. H. W. Lam, A New Preparation of Triarylsulfonium and -Selenonium Salts Via the Copper(II)-Catalyzed Arylation of Sulfides and Selenides with Diaryliodonium Salts, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 3055-3058.

130 J. Fouassier, D. Burr et J. V. Crivello, Photochemistry and photopolymerization activity of diaryliodonium salts, *J. Macromol. Sci. Part A*, 1994, 31, 677-701.

131 J. V. Crivello et S. Liu, Photoinitiated cationic polymerization of epoxy alcohol monomers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2000, 38, 389-401.

132 J. V. Crivello, T. P. Lockhart et J. L. Lee, Diaryliodonium Salts As Thermal Initiators of Cationic Polymerization., *J. Polym. Sci. A1.*, 1983, 21, 97-109.

133 S. P. Pappas, L. R. Gatechair et J. H. Jilek, Photoinitiation of Cationic Polymerization: Iii. Photosensitization of Diphenyliodonium and Triphenylsulfonium Salts., *J. Polym. Sci. A1.*, 1984, 22, 77-84.

134 K. Morio, H. Murase, H. Tsuchiya et T. Endo, Thermoinitiated cationic polymerization of epoxy resins by sulfonium salts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 32, 5727-5732.

135 F. Hamazu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata et T. Endo, Novel benzyl sulfonium salt having an aromatic group on sulfur atom as a latent thermal initiator, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1991, 29, 1675-1680.

136 F. Hamazu, T. Koizumi, T. Endo et Y. Yoshinari, Sulfonium compound and polymerisation initator comprising the sulfonium compound as the main ingredient., 1990, EP 0 393 893 A1.

137 J. V. Crivello et J. L. Lee, Recent Advances in Thermally and Photochemically Initiated Cationic Polymerization, *Polym. J.*, 1985, 17, 73-83.

138 L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Springer US, Boston, MA, 1981, vol. 1.

139 F. Karasu, C. Rocco, Y. Zhang, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, L. G. J. Van Der Ven, R. A. T. M. Van Benthem, A. C. C. Esteves et G. De With, LED-cured self-replenishing hydrophobic coatings based on interpenetrating polymer networks (IPNs), *RSC Adv.*, 2016, 6, 33971-33982.

140 K. Dean et W. D. Cook, Effect of curing sequence on the photopolymerization and thermal curing kinetics of dimethacrylate/epoxy interpenetrating polymer networks, *Macromolecules*, 2002, 35, 7942-7954.

141 F. Chen et W. D. Cook, Curing kinetics and morphology of IPNs from a flexible dimethacrylate and a rigid epoxy via sequential photo and thermal polymerization, *Eur. Polym. J.*, 2008, 44, 1796-1813.

142 D. C. Aduba, J. A. Hammer, Q. Yuan, W. Andrew Yeudall, G. L. Bowlin et H. Yang, Semi-interpenetrating network (sIPN) gelatin nanofiber scaffolds for oral mucosal drug delivery, *Acta Biomater.*, 2013, 9, 6576-6584.

143 V. Charlot, A. Ibrahim, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn et C. Delaite, Photopolymerization of methyl methacrylate: Effects of photochemical and photonic parameters on the chain length, *Polym. Chem.*, 2014, 5, 6236-6243.

144 B. Steyrer, P. Neubauer, R. Liska et J. Stampfl, Visible light photoinitiator for 3D-printing of tough methacrylate resins, *Materials (Basel).*, 2017, 10, 1445.

145 J. S. Chong, Oxygen consumption during induction period of a photopolymerizing system, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, 13, 241-247.

146 M. Retailleau, A. Ibrahim, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, C. Ley et D. Le Nouen, One-Pot Three-Step Polymerization System Using Double Click Michael Addition and Radical Photopolymerization, *ACS Macro Lett.*, 2015, 4, 1327-1331.

147 C. Croutxe-Barghoru, M. De Brito, X. Allonas, C. Belon, A. Chemtoh, L. Ni, N. Mureau, H. De Paz, B. El Fouhaili et C. Dietlin, Organic and Hybrid interpenetrated Polymer Networks for Advanced Materials, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2012, 25, 131-135.

148 M. de Brito, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn, M. Palmieri, C. Dietlin, S. Agarwal, D. Lellinger et I. Alig, Kinetic study of photoinduced quasi-simultaneous interpenetrating polymer networks, *Prog. Org. Coatings*, 2012, 73, 186-193.

149 F. Karasu, C. Rocco, M. Lecompère, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, Y. Zhang, A. C. C. Esteves, L. G. J. van der Ven, R. A. T. M. van Benthem et G. de With, Influence of actinic wavelength on properties of light-cured interpenetrating polymer networks, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2016, 54, 1378-1390.

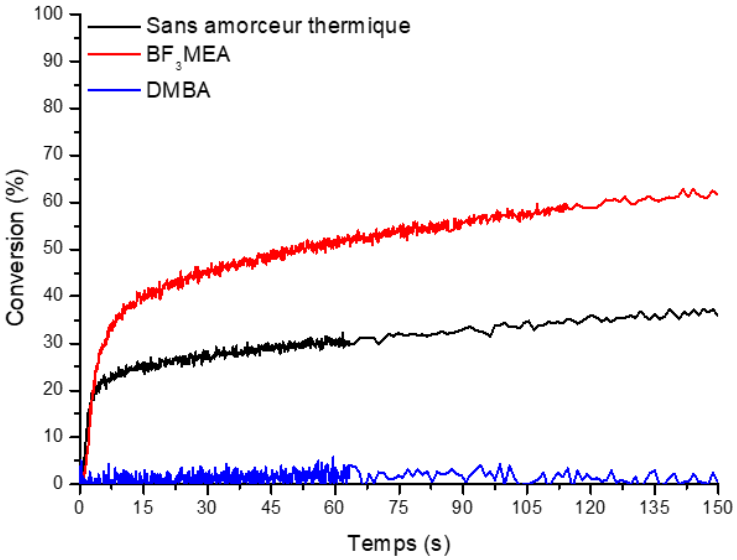
150 H. Esen, C. C. Barghorn et X. Allonas, Light induced gradient refractive index materials, *Polym. Adv. Technol.*, 2016, 27, 66-72.

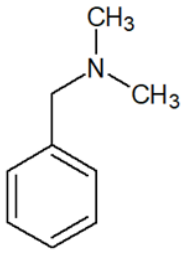
151 M. Retailleau, J. Pierrel, A. Ibrahim, C. Croutxé-Barghorn et X. Allonas, Sequenced click chemistry and photopolymerization: a new approach toward semi-interpenetrating polymer networks, *Polym. Adv. Technol.*, 2017, 28, 491-495.

152 L. Lecamp, C. Pavillon, P. Lebaudy et C. Bunel, Influence of temperature and nature of photoinitiator on the formation kinetics of an interpenetrating network photocured from an epoxide/methacrylate system, *Eur. Polym. J.*, 2005, 41, 169-176.

Annexes

Annexe 1 : Inhibition de la photopolymérisation des fonctions époxydes d'un système époxyde - anhydride en présence d'amorceur thermique acide (BF_3MEA) ou basique (DMBA). Analyses RT-FTIR reportant la conversion des fonctions époxydes de la résine DGEBA-SA (bande caractéristique époxyde : 862cm^{-1}).

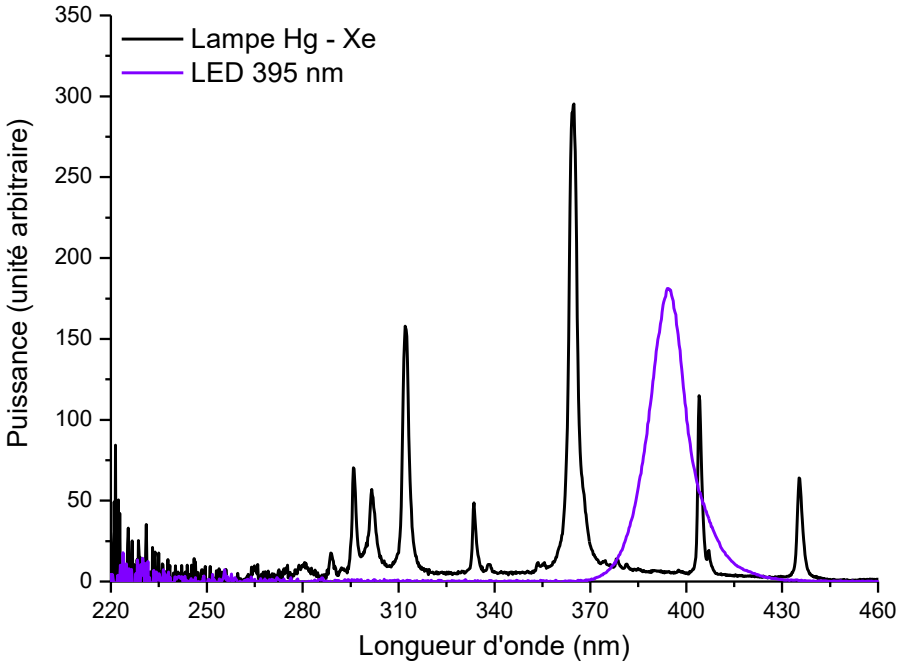




DiMéthylBenzylAmine
DMBA (CAS : 103-83-3)

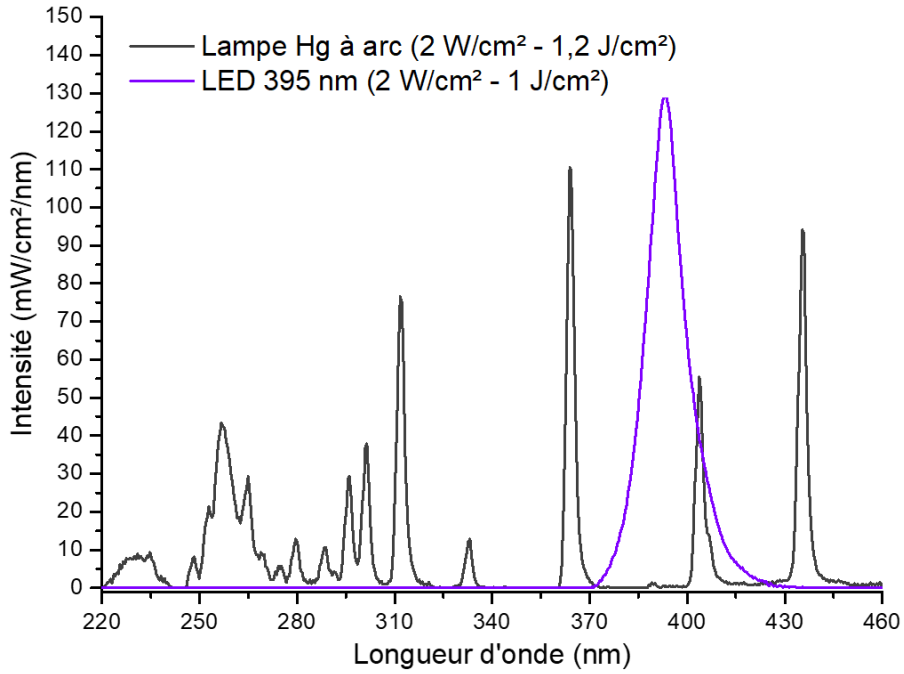
Annexe 1 Inhibition de la photopolymérisation des fonctions époxydes d'un système DGEBA-SA - MTHPA en présence d'amorceur thermique acide (BF_3MEA) ou basique (DMBA). (RT-FTIR)
*Formulation sans amorceur thermique : DGEBA-SA - MTHPA - TAS[PF_6^-] **OU** DAI[PF_6^-] (100 - 50 - 2) parts massiques*
Formulation acide : DGEBA-SA - MTHPA - BF_3MEA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques
Formulation basique : DGEBA-SA - MTHPA - DMBA - TAS[PF_6^-] (100 - 50 - 2 - 2) parts massiques
Analyse RT-FTIR : épaisseur de l'échantillon : 25 µm - Température ambiante
Échantillon laminé entre deux couches de polypropylène d'une épaisseur de 30 µm - Pastille de BaF_2
Lampe Hg-Xe (réflecteur 254 nm) : 390 mW/cm^2 - 150 s d'irradiation
Bande IR époxyde : 862 cm^{-1} ; Bande IR référence : 1607 cm^{-1}

Annexe 2 : Spectre d'émission d'une lampe Hg-Xe (réflecteur 254 nm) et d'une LED 395 nm



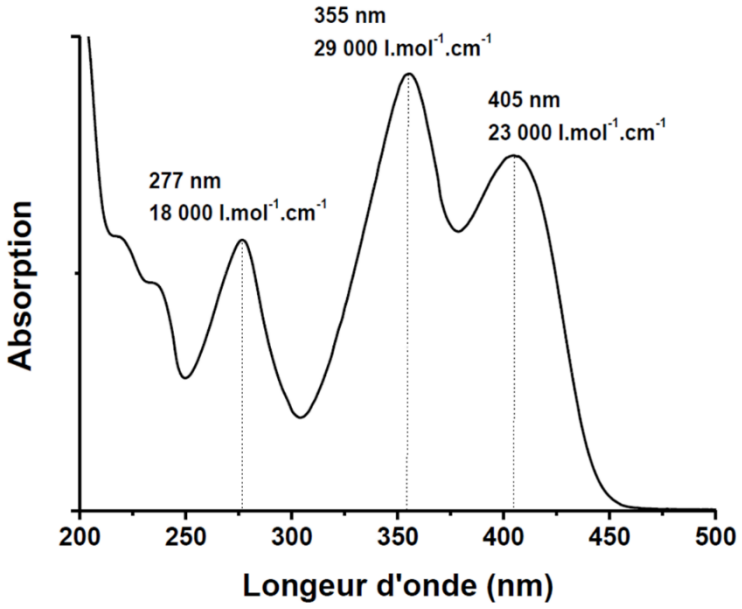
Annexe 2 Spectre d'émission d'une lampe Hg Xe (réflecteur 254 nm) et d'une LED 395 nm

Annexe 3 : Spectre d'émission d'une lampe Hg à arc (2 W/cm² - 1,2 J/cm²) et d'une LED 395 nm (2 W/cm² - 1 J/cm²)



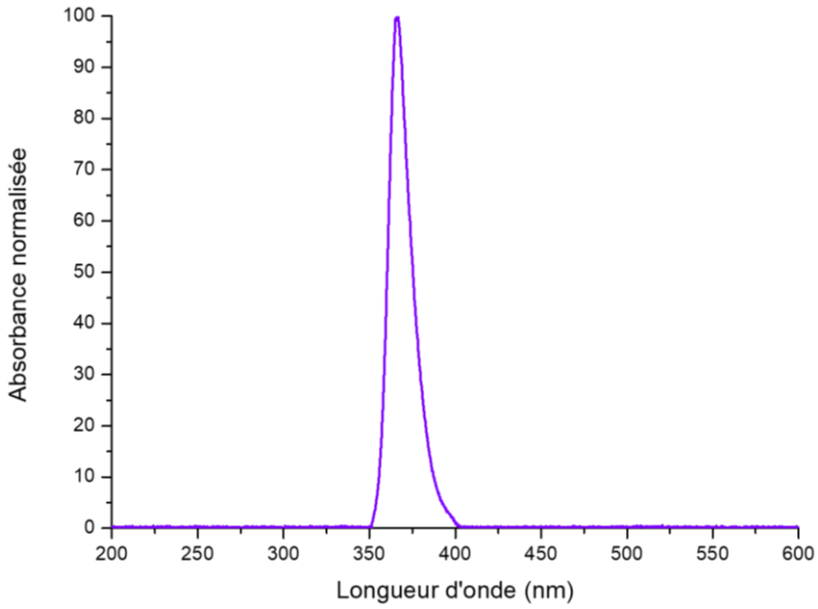
Annexe 3 Spectre d'émission d'une lampe Hg à arc (2 W/cm² - 1,2 J/cm²) et d'une LED 395 nm (2 W/cm² - 1 J/cm²)

Annexe 4 : Spectre d'absorption UV-visible du TPP dans l'acétonitrile



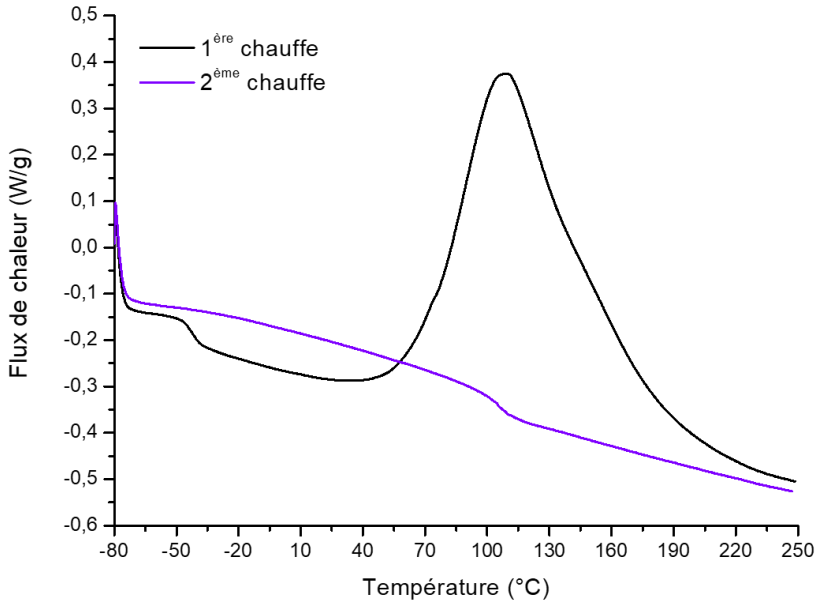
Annexe 4 Spectre d'absorption UV-Visible du TPP dans l'acétonitrile

Annexe 5 : Spectre d'émission d'une LED 365 nm



Annexe 5 Spectre d'émission d'une LED 365 nm

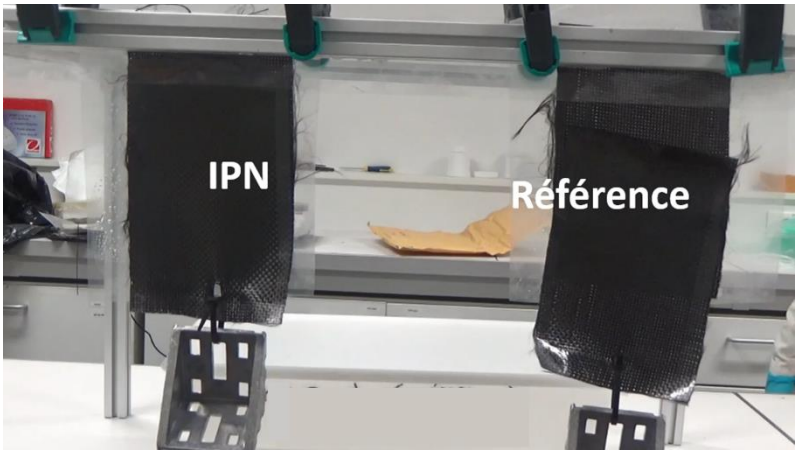
Annexe 6 : Polymérisation thermique du système de référence (DSC) : Araldite 1564 - Aradur 3474 (100 - 26) parts massiques



Annexe 6 Analyse DSC de la réaction de polymérisation thermique de la résine de référence Magyar
Référence : Araldite 1564 - Aradur 3474 (100 - 26) parts massiques
Paramètre DSC : - 80°C → 250°C (x2) ; 10°C/min
Méthode de détermination de la Tg : midpoint

Annexe 7 : Essais préliminaires de formulation d'un IPN

Les essais préliminaires de formulation consistent à imprégner des tissus de carbone (204 g/m² - Taffetas - 3K) avec une formulation IPN dont le taux de méthacrylate est variable. Ces tissus sont ensuite photopolymérisés, collés l'un sur l'autre et suspendus au-dessus d'un plan de travail. Une masse de 110 g est attachée sur un tissu de chaque assemblage afin d'accélérer la séparation des renforts. La qualité visuelle de l'adhérence entre les tissus renseigne sur l'efficacité de l'étape de photopolymérisation. Ils sont également comparés à la formulation de référence comme dans l'Annexe 7.



Annexe 7 Test d'adhérence des tissus de carbone imprégnés de formulation IPN ou de référence
Poids : 110 g - Taux de renfort 55 %
Résine IPN : Araldite 1564 - Aradur 3474 - SR348C - TPO-L (54 - 14 - 30 - 2) parts massiques
Résine de référence : Araldite 1564 - Aradur 3474 (100 - 26) parts massiques

Sur cette image, les tissus imprégnés de la formulation IPN avec 30 parts massiques de méthacrylate ne se séparent pas, malgré la tension induite par la masse. A l'inverse, les tissus imprégnés de la formulation de référence se décollent après quelques secondes. Cette expérience, bien que très rudimentaire, a permis de déterminer rapidement qu'un IPN comportant 30 parts massiques de SR 348 C présente, au moins visuellement, de meilleures propriétés d'adhérence après photopolymérisation.

Liste des abréviations

- $Al(acac)_3$: Aluminium (III) acétylacétonate.
- APTS : Acide paratoluènesulfonique
- ATR : Réflectance totale atténuée
- BAPO : Oxyde de Phenyl-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine
- BDE : 1,4-Butanediol diglycidyl éther
- BF_3ANI : Complexe de trifluorure de bore aniline
- BF_3BZA : Complexe de trifluorure de bore benzylamine
- BF_3DBA : Complexe de trifluorure de bore dibutylamine
- BF_3DMA : Complexe de trifluorure de bore 2,4 diméthylaniline
- BF_3IPA : Complexe de trifluorure de bore isopropylamine
- BF_3IPD : Complexe de trifluorure de bore isophoronediamine
- BF_3MEA : Complexe de trifluorure de bore monoéthylamine
- BF_3NMCA : Complexe de trifluorure de bore N-méthylcyclohexylamine
- BF_3PPD : Complexe de trifluorure de bore pipéridine
- CMO : Composites à matrices organiques
- DAI[PF_6^-] : Diaryliodonium hexafluorophosphate
- DGEBA : Diglycidyléther de bisphénol A
- DMA : Analyse mécanique dynamique
- DMBA : Diméthylbenzylamine
- DSC : Calorimétrie différentielle à balayage
- EEW : Poids équivalent en époxyde
- EPPC : European Platform of Photo Composite
- $Fe(acac)_3$: Fer (III) acétylacétonate
- FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- Genomer 7210 : Époxy-3', 4'-cyclohexanecarboxylate d'époxy-3,4 cyclohexylméthyle
- IBVE : Éther isobutylvinylique
- ILSS : Résistance au cisaillement interlaminaire
- IPN : Réseau interpénétré de polymères
- ITX : Isopropylthioxanthone
- LED : Diode électroluminescente
- LPIM : Laboratoire de photochimie et d'ingénierie macromoléculaires
- Luperox DHD-9 : Peroxyde de méthyl éthyle cétone
- Lutidine : 2,6-Diméthylpyridine
- MEB : Microscope électronique à balayage
- MHHPA : Méthyl héxahydrophtalic anhydride

- MNA : Méthyl nadic anhydride
- MTHPA : Anhydride méthyltétrahydrophtalique
- OXT : 3-éthyl-3-hydroxymetyloxetane
- PC : Carbonate de propylène
- ROP : Polymérisation par ouverture de cycle
- Rc_{max} : Vitesse maximale de conversion
- RT : Résolu dans le temps
- TAS[PF_6^-] : Triarylsulfonium hexafluorophosphate
- TAS[SbF_6^-] : Triarylsulfonium hexafluoroantimonate
- TBD : 1,5,7-triaza-bicyclo [4.4.0] dec-5-ene
- Tc : Température de cristallisation
- TEMPO : 2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy
- Tf : Température de fusion
- Tg : Température de transition vitreuse
- TPO : Oxyde de diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine
- TPP : Tétrafluoroborate de triphenylpyrylium
- UV : Ultraviolet
- ΔH : Enthalpie de polymérisation
- ε : Coefficient d'absorption molaire
- λ_{max} : Longueur d'onde au maximum d'absorption