

Table des matières

Introduction générale.....	13
Partie I – Etude bibliographique.....	17
1 . Les encres photopolymérisables (ou encres UV).....	17
1 . 1 . Principe du séchage UV.....	17
1 . 2 . Formulation des encres UV.....	19
1 . 3 . Avantages et limitations des encres UV.....	21
1 . 4 . Les encres végétales.....	22
2 . Les huiles végétales.....	24
2 . 1 . Nature chimique des huiles végétales.....	24
2 . 2 . Siccativité des huiles végétales.....	25
2 . 3 . État de l'art sur les fonctionnalisations d'huiles végétales.....	27
2 . 3 . 1 . Réactions sur les insaturations.....	27
2 . 3 . 2 . Réactions sur les groupements hydroxyles.....	30
2 . 3 . 3 . Réactions sur les groupements oxiranes.....	31
3 . Notions de photopolymérisation.....	33
3 . 1 . Principe de base.....	33
3 . 2 . Mécanismes réactionnels.....	34
3 . 2 . 1 . Polymérisation radicalaire.....	34
3 . 2 . 2 . Polymérisation cationique.....	34
3 . 3 . Photoamorceurs et photosensibilisateurs.....	35
3 . 3 . 1 . Photoamorceurs.....	36
3 . 3 . 1 . a . Pour l'amorçage radicalaire.....	36
3 . 3 . 1 . b . Pour l'amorçage cationique.....	38
3 . 3 . 2 . Photosensibilisateurs.....	40

Partie II – Caractérisation des matières premières.....	43
1 . Les huiles végétales.....	43
1 . 1 . L'huile de ricin (HR).....	43
1 . 2 . L'huile de soja époxydée (HSE).....	46
2 . Les molécules « greffons ».....	48
2 . 1 . Le 3-isopropényl-a,a'-diméthylbenzylisocyanate (TMI).....	48
2 . 2 . L'éther vinylique de 3-amino-1-propanol (VE).....	50
2 . 3 . Le chlorure d'acryloïle (AC).....	52
2 . 4 . L'acide acrylique (AA).....	54
3 . Les photoamorceurs.....	56
3 . 1 . Le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropan-1-one (Darocure 1173).....	56
3 . 2 . le 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthane-1-one (Irgacure 184).....	59
3 . 3 . le 1-hydroxy-cyclohexyl-phénylcétone (Irgacure 651).....	61
4 . Les oligomères additifs.....	64
4 . 1 . Le polyoxyde d'éthylène glycol (PEO).....	64
4 . 2 . La jeffamine (JEF).....	66
Partie III – Systèmes réticulant par voie cationique.....	71
1 . Le système « HR-TMI ».....	73
1 . 1 . Greffage du TMI sur l'huile de ricin : système « HR-TMI ».....	73
1 . 1 . 1 . Mode opératoire.....	73
1 . 1 . 2 . Résultats.....	74
1 . 2 . Polymérisation thermique du système « HR-TMI ».....	79
1 . 2 . 1 . Mode opératoire.....	79
1 . 2 . 2 . Résultats.....	80
1 . 2 . 2 . a . Polymérisation radicalaire avec l'AIBN (2% w/w).....	80
1 . 2 . 2 . b . Polymérisation avec SnCl ₄ (0,01M).....	82
1 . 2 . 2 . c . Polymérisation avec TiCl ₄ (0,025M).....	83
1 . 2 . 2 . d . Polymérisation avec TiCl ₄ (0,1M).....	83
1 . 2 . 2 . e . Polymérisation avec EtAlCl ₂ (0,1M).....	86
1 . 3 . Conclusion.....	88

2 . Première approche : utilisation d'oligomères fonctionnalisés comme diluants réactifs.....	89
2 . 1 . Greffage du TMI sur les oligomères.....	89
2 . 1 . 1 . Greffage du TMI sur le glycérol : système « GLY-TMI ».....	89
2 . 1 . 1 . a . Mode opératoire.....	89
2 . 1 . 1 . b . Résultats.....	90
2 . 1 . 2 . Greffage du TMI sur une jeffamine : système « JEF-TMI ».....	93
2 . 1 . 2 . a . Mode opératoire.....	93
2 . 1 . 2 . b . Résultats.....	94
2 . 1 . 3 . Greffage du TMI sur un polyoxyde d'éthylène : système « PEO-TMI ».....	97
2 . 1 . 3 . a . Mode opératoire.....	97
2 . 1 . 3 . b . Résultats.....	97
2 . 2 . Greffage du TMI sur les mélanges huile de ricin/oligomère.....	101
2 . 2 . 1 . Cas où l'oligomère est PEO : système « HR/PEO-TMI ».....	101
2 . 2 . 1 . a . Mode opératoire.....	101
2 . 2 . 1 . b . Résultats.....	101
2 . 2 . 2 . Cas où l'oligomère est JEF : système « HR/JEF-TMI ».....	105
2 . 2 . 2 . a . Mode opératoire.....	105
2 . 2 . 2 . b . Résultats.....	106
2 . 3 . Polymérisations cationiques des systèmes «HR/PEO-TMI » et «HR/JEF-TMI ».....	110
2 . 3 . 1 . Système « HR/PEO-TMI ».....	110
2 . 3 . 1 . a . Mode opératoire.....	110
2 . 3 . 1 . b . Résultats.....	110
2 . 3 . 2 . Système « HR/JEF-TMI ».....	112
2 . 3 . 2 . a . Mode opératoire.....	112
2 . 3 . 2 . b . Résultats.....	113
2 . 4 . Conclusion.....	114
3 . Deuxième approche : le système « HR-VE ».....	115
3 . 1 . Greffage de VE sur l'huile de ricin : système « HR-VE ».....	115
3 . 1 . 1 . Mode opératoire.....	116
3 . 2 . Polymérisations cationique du système « HR-VE ».....	119
3 . 2 . 1 . Mode opératoire.....	119

3 . 2 . 2 . Résultats.....	120
3 . 3 . Conclusion.....	121
4 . Conclusion sur les systèmes réticulant par voie cationique.....	122
Partie IV – Systèmes réticulant par voie radicalaire.....	125
1 . Le système « HR-AC » modèle.....	126
1 . 1 . Greffage de AC sur l’huile de ricin : système « HR-AC » modèle.....	126
1 . 1 . 1 . Mode opératoire.....	126
1 . 1 . 2 . Résultats.....	127
1 . 2 . Polymérisation radicalaire thermique de « HR-AC ».....	131
1 . 2 . 1 . Mode opératoire.....	131
1 . 2 . 2 . Résultats.....	131
1 . 2 . 2 . a . Partie réticulée	131
1 . 2 . 2 . b . Partie soluble.....	133
1 . 3 . Photopolymérisation radicalaire de « HR-AC ».....	134
1 . 3 . 1 . Mode opératoire.....	134
1 . 3 . 2 . Résultats.....	134
1 . 3 . 2 . a . Produit obtenu avec 2% de Darocure 1173	134
1 . 3 . 2 . b . Cinétique de photopolymérisation.....	136
1 . 3 . 2 . c . Effet de la quantité de photoamorceur sur la cinétique.....	137
1 . 3 . 2 . d . Effet de la dilution sur la cinétique.....	138
2 . Le système « HSE-AA » modèle.....	139
2 . 1 . Acrylation de l’huile de ricin avec l’acide acrylique.....	139
2 . 1 . 1 . Mode opératoire.....	139
2 . 1 . 2 . Résultats.....	140
2 . 1 . 2 . a . Acrylation en 4 heures et pour un rapport AA:huile de 10:1	140
2 . 1 . 2 . b . Suivi du greffage.....	144
2 . 1 . 2 . c . Relations structure-propriétés.....	145
2 . 2 . Polymérisation radicalaire thermique de HSE-AA.....	148
2 . 2 . 1 . Mode opératoire.....	148
2 . 2 . 2 . Résultats.....	148
2 . 2 . 2 . a . Partie réticulée.....	148

2 . 2 . 2 . b . Partie soluble.....	149
2 . 3 . Photopolymérisation radicalaire de HSE-AA.....	151
2 . 3 . 1 . Mode opératoire.....	151
2 . 3 . 2 . Résultats.....	152
2 . 3 . 2 . a . Produit obtenu après 24s d'irradiation avec 2% de Darocure 1173.....	152
2 . 3 . 2 . b . Etude cinétique avec 2% de Darocure 1173.....	155
2 . 3 . 2 . c . Effet de la quantité d'amorceur	156
2 . 3 . 2 . d . Effet du rapport AA:huile.....	157
2 . 3 . 2 . e . Effet du type d'amorceur.....	158
3 . Comparaison des réactivités des systèmes modèles « HR-AC » et « HSE-AA »...161	
4 . Le système réaliste « HSE-AAr »163	
4 . 1 . Obtention du système «HSE-AAr» réaliste.....163	
4 . 1 . 1 . Mode opératoire.....163	
4 . 1 . 2 . Résultats.....163	
4 . 2 . Effet de la purification sur la réactivité du système HSE-AAr.....165	
4 . 3 . Propriétés physiques des films obtenus à partir de HSE-AAr.....166	
4 . 3 . 1 . Propriétés mécaniques des films166	
4 . 3 . 1 . a . Analyse mécanique dynamique	166
4 . 3 . 1 . b . Tests de gonflement.....	169
4 . 3 . 2 . Propriétés physico-chimiques	170
5 . Conclusion sur les systèmes réticulant par voie radicalaire.....173	
Conclusion générale.....177	
Références bibliographiques.....183	
Annexe 1 : Abréviations et notations.....189	
1 . Abréviations.....189	
2 . Notations.....190	

Annexe 2 : Techniques expérimentales.....	193
1 . Analyses spectroscopiques.....	193
1 . 1 . Spectroscopie infrarouge.....	193
1 . 2 . Résonance magnétique nucléaire.....	193
1 . 3 . Spectroscopie ultraviolette.....	193
2 . Mesure des poids moléculaires par osmométrie à pression de vapeur.....	194
3 . Irradiations UV (voir chapitre V).....	196
3 . 1 . Convoyeur UV.....	196
3 . 2 . Mode opératoire des photopolymérisations.....	196
3 . 2 . 1 . Suivi des cinétiques de photopolymérisations.....	196
3 . 2 . 2 . Mesure des taux de gel.....	196
3 . 2 . Calcul des taux de conversions dans les polymérisations des huiles modifiées.....	197
4 . Mesure des propriétés thermiques et mécaniques (voir chapitres IV et V).....	198
4 . 1 . Analyse thermique.....	198
4 . 2 . Analyse mécanique.....	198
4 . 2 . 1 . Analyse mécanique dynamique.....	198
4 . 2 . 2 . Test de gonflement.....	199
5 . Mesure des énergies de surface (voir chapitre V).....	201
5 . 1 . Tension superficielles des liquides.....	201
5 . 2 . Energies de surface des solides.....	201
5 . 2 . 1 . Principe de mesure des angles de contact.....	201
5 . 2 . 2 . Calcul des énergies de surface.....	203
5 . 2 . 2 . a . Approche de Zisman.....	203
5 . 2 . 2 . b . Approche de Owens Wendt.....	204
5 . 2 . 2 . c . Approche de Van Oss.....	204