



## Annexe 2 : Techniques expérimentales

.....



## Annexe 2 : Techniques expérimentales

### 1 . Analyses spectroscopiques

#### 1 . 1 . Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été obtenus avec un spectromètre infrarouge Perkin Elmer Paragon 1000 à transformée de Fourier. Le balayage a été réalisé entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec quatre accumulations.

Les réactifs liquides ont été introduits entre deux faces de NaCl et analysés en transmission. Les produits réticulés, quant à eux, ont été analysés en transmission dans des pastilles de KBr.

#### 1 . 2 . Résonance magnétique nucléaire

Les analyses RMN du proton ont été réalisés avec des appareils Bruker AC200 ou AC300 respectivement de 200 et 300 MHz. Les produits analysés ont été dissout dans des solvants deutérés suivant leur solubilité (acétone-*d*6,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , DMSO-*d*6).

#### 1 . 3 . Spectroscopie ultraviolette

Les spectres UV ont été réalisés avec un spectrophotomètre Thermospectronic UNICAMUV 500. Les composés ont été dissout dans du dichlorométhane de qualité spectrophotométrique à différentes concentrations puis analysés entre 200 et 400nm avec un pas de 1nm.

## 2 . Mesure des poids moléculaires par osmométrie à pression de vapeur

L'osmométrie à pression de vapeur (ou tonométrie) est une méthode basée sur la mesure de l'abaissement de la tension de vapeur du solvant lorsqu'il passe de l'état pur à la solution diluée. Elle permet de déterminer les poids moléculaires moyens en nombre ( $M_n$ ) de composés dans une échelle de 40 à 35000 g/mol. L'appareil utilisé est un osmomètre à pression de vapeur KNAUER équipé d'un multimètre numérique.

Deux thermistances, connectées par un pont de Wheatstone, sont placées dans une cellule saturée en solvant. Le zéro est fait en déposant une goutte de solvant pur sur chacune des deux thermistances. L'équilibre est atteint en quelques minutes, la différence de température entre les deux thermistances étant alors nulle.

Pour la mesure, on remplace une des gouttes de solvant par une goutte de solution du produit à tester dilué dans le même solvant. Cela entraîne une différence de pression de vapeur se traduisant par la condensation de la vapeur de solvant sur la goutte de solution. La chaleur résultant de l'enthalpie de condensation augmente la température de la goutte, entraînant une augmentation de la pression de vapeur. La condensation de vapeur s'arrête quand la pression de vapeur de la goutte de solution atteint celle du solvant pur à l'intérieur de la cellule.

La différence de température entre les deux thermistances,  $\Delta T$ , est alors mesurée et est proportionnelle à la concentration molaire,  $C$ . Le rapport de cette différence de température sur la concentration nous donne donc une constante c'est à dire que :

$$\frac{\Delta T}{C} = f(C) \approx K$$

Le rapport de cette différence de température sur la concentration nous donne une constante caractéristique du produit étudié et permet d'accéder au  $M_n$  du produit. On a :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta T}{C} \right) \approx \text{moy} \left( \frac{\Delta T}{C} \right) \approx K$$

Or, ayant calibré l'appareil avec du produit dont nous connaissons le poids moléculaire, on obtient finalement par extrapolation :

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{K_{\text{cal}}} \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta T}{C} \right) \quad \text{soit} \quad M_n = \frac{K_{\text{cal}}}{K}$$

La calibration de l'appareil a été réalisée avec des solutions de benzyle dilué dans du dichlorométhane à des concentrations comprises entre 0.02 et 0.1 mol/L. La température de la

cellule a été réglée à 27°C. Les produits analysés ont été dilués dans du dichlorométhane à des concentrations comprises entre 50 et 200 g/L.

## 3 . Irradiations UV (voir chapitre V)

### 3 . 1 . Convoyeur UV

Les irradiations UV ont été réalisées grâce à un convoyeur UV. Les échantillons sont tout d'abord déposés sur un moule en teflon puis l'ensemble est déposé sur un tapis roulant qui passe sous une lampe UV à vapeur de mercure de pression moyenne. La vitesse du tapis est réglable entre 2 et 30 m/min et la puissance de la lampe est de 80 W.cm. Un dispositif d'extraction d'ozone est raccordé au convoyeur.

### 3 . 2 . Mode opératoire des photopolymérisations

#### 3 . 2 . 1 . Suivi des cinétiques de photopolymérisations

Les cinétiques de photopolymérisation ont été réalisées dans un moule en Teflon de 0,1 mm ou 0,2 mm d'épaisseur selon que la polymérisation a lieu respectivement en solution ou en masse. L'huile modifiée à tester est éventuellement dissoute dans du dichlorométhane (50% g/g) puis mélangée avec la quantité voulue de photoamorceur puis introduite dans le moule. Ce moule est placé entre deux faces NaCl puis l'ensemble est irradié sous le rayonnement UV de la lampe à vapeur de mercure de moyenne pression décrite plus haut. La vitesse du tapis a été réglée à 30 m.min<sup>-1</sup>.

#### 3 . 2 . 2 . Mesure des taux de gel

Pour mesurer les taux de gel, 2 g de l'huile modifiée et la quantité voulue de photoamorceur, le Darocure 1173, sont placés dans un moule en Teflon de 1 mm d'épaisseur. Les échantillons sont irradiés grâce au convoyeur UV décrit plus haut à une vitesse de 2 m.min<sup>-1</sup> et pour une durée d'irradiation cumulée de 360 s. Le photopolymère obtenu a ensuite été purifié par extraction soxhlet avec du dichlorométhane pendant 24 heures puis séché sous vide. Le taux de gel a enfin été mesuré en comparant la masse de polymère récupérée après extraction à la masse introduite dans le moule en Teflon avant irradiation.

### 3 . 2 . Calcul des taux de conversions dans les polymérisations des huiles modifiées

À partir des spectres FTIR, on peut déterminer le taux de conversion des insaturations en suivant les variations d'intensité du pic à  $1616 \text{ cm}^{-1}$ .

La loi de Beer-Lambert s'écrit :  $A = \epsilon.l.c$

où  $A$  est l'absorbance,  $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ),  $l$  la longueur de la cuve (cm) et  $c$  la concentration ( $\text{mol.l}^{-1}$ ).

En supposant que la loi de Beer-Lambert soit valable dans la plage de concentrations utilisées, le taux de conversion est défini par la relation :

$$\text{taux de conversion} = \frac{\text{quantité de produits ayant réagi}}{\text{quantité de produits initiale}} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

où  $c$  est la concentration au temps  $t$  en ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) et  $c_0$  la concentration au temps  $t_0$  en ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$$\text{On a donc : taux de conversion} = \frac{A_0 - A}{A_0}$$

où  $A$  est l'absorbance du produit irradié au temps  $t$  et  $A_0$  est l'absorbance du produit initial avant irradiation.

## 4 . Mesure des propriétés thermiques et mécaniques (voir chapitres IV et V)

### 4 . 1 . Analyse thermique

L'analyse enthalpique différentielle ou calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) a été réalisée à l'aide soit d'un appareil SETARAM DSC92, soit d'un appareil DSC Q100 de TA Instrument.

Dans le premier cas, les échantillons ont une masse de 30 mg environ, tandis que dans le deuxième cas leur masse est comprise entre 2 et 3 mg. Dans les deux cas, ils sont analysés entre -140 et 140°C sous balayage d'azote et avec une vitesse de montée en température de 10°C/min.

### 4 . 2 . Analyse mécanique

La distribution en taille des différents polymères formés est très large donc les mesures de transition vitreuse couramment réalisées par DSC sont trop peu précises. De nouvelles mesures de propriétés mécaniques (l'analyse mécanique dynamique) et de taux de gonflement, ont été réalisées afin de cerner plus précisément les caractéristiques physiques des photopolymères.

#### 4 . 2 . 1 . Analyse mécanique dynamique

L'analyse des propriétés mécaniques a été réalisée sur des films de 1 mm d'épaisseur environ séchés sous UV dans un moule en téflon. L'analyse mécanique dynamique (Dynamical Mechanical Analysis) a été réalisée avec un appareil Rheometrics RSAII. Les conditions opératoires ont été choisies de façon à rester dans la région de viscoélasticité linéaire (la déformation maximale a été fixée à  $5 \cdot 10^{-4}$ ). La fréquence de la contrainte appliquée à l'échantillon a été réglée à 1Hz et la montée en température de -120°C à 120°C a été programmée par paliers de 3°C avec un temps de stabilisation de 30s à chaque nouvelle température.

Grâce à la valeur du module de conservation au plateau caoutchoutique,  $E'$ , on peut calculer la masse molaire moyenne en nombre d'un segment de chaîne entre deux points de réticulation,  $\overline{M}_c$ , selon la formule :



$$\overline{M}_c = \frac{3dRT}{E'} = \frac{d}{n}$$

où  $d$  est la densité du réseau ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K),  $n$  la densité de réticulation ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ) et  $E'$  le module d'élasticité (MPa).

#### 4 . 2 . 2 . Test de gonflement

Lors de la réticulation d'un polymère, un réseau tridimensionnel est formé. L'analyse du gonflement du réseau formé nous permet d'obtenir des informations sur la densité de réticulation. Pour réaliser cet essai, des échantillons de volume ( $V_p$ ) et de masse ( $m_{p0}$ ) connues des différents polymères ont été immergés dans du dichlorométhane à température ambiante. Ces échantillons sont ensuite régulièrement prélevés, séchés rapidement entre deux feuilles de papier filtre puis pesés jusqu'à ce que la masse pesée ne varie plus.

Le taux de gonflement,  $q$ , est défini par l'équation:

$$q = \frac{V_{\text{réseau gonflé}}}{V_{\text{réseau sec}}}$$

On fait l'hypothèse que les volumes du polymère gonflé et du solvant contenu dans ce gel sont

additifs et on obtient :

$$q = \frac{\frac{m_s}{d_s} + \frac{m_p}{d_p}}{\frac{m_p}{d_p}}$$

Où  $m_p$  est la masse du polymère gonflé,  $m_s$  est la masse de solvant contenu dans le gel ( $m_s = m_p - m_{p0}$ ),  $d_p$  est la densité du polymère et  $d_s$  est la densité du solvant (1,32 pour le dichlorométhane à 20°C).

On peut avoir une idée de la densité de réticulation du polymère étudié en déterminant la masse moyenne en nombre des chaînes linéaires dont les deux extrémités sont des points de réticulation. Cette longueur moyenne entre deux nœuds de réticulation est calculée grâce à la

formule de Flory-Rehner : 
$$\overline{M}_c = \frac{V_{s,mol} d_p \left( \frac{F_p}{2} - F_p^{1/3} \right)}{\ln(1 - F_p) + F_p + ? F_p^2}$$

où  $V_{s,mol}$  est le volume molaire du solvant (64,3409 mL.mol<sup>-1</sup> pour le dichlorométhane),  $F_p$  la fraction volumique du polymère réticulé dans le gel à l'équilibre (*i.e.* l'inverse du taux de

gonflement) et  $\chi$  est le paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory. Les polymères étudiés étant des polyacrylates, le paramètre d'interaction polymère-solvant choisi est celui du polyméthacrylate de méthyle dans le dichlorométhane à température ambiante soit  $\chi=0,708$  [Hang, Hill et Bernstein, 2003].

## 5 . Mesure des énergies de surface (voir chapitre V)

### 5 . 1 . Tension superficielles des liquides

Les tensions superficielles des liquides ont été mesurées grâce à la méthode de l'anneau de Du Noüy. Il s'agit d'un anneau en platine suspendu horizontalement que l'on immerge dans le liquide puis que l'on retire mécaniquement. La tension superficielle est obtenue à partir de la mesure de la force  $F$  nécessaire à la rupture du film de liquide lors de la séparation de l'anneau grâce à l'équation :

$$\gamma = \frac{\beta F}{4R\pi}$$

où  $R$  est le rayon de l'anneau et  $\beta$  est un facteur correctif tenant intégré dans l'appareil et tenant compte de la géométrie de l'anneau.

### 5 . 2 . Energies de surface des solides

#### 5 . 2 . 1 . Principe de mesure des angles de contact

L'appareil utilisé pour la mesure des angles de contact a été développé à l'EFPG. Tous les détails concernant son développement et les applications possibles ont fait l'objet d'une publication [Aurenty *et al.*, 1997].

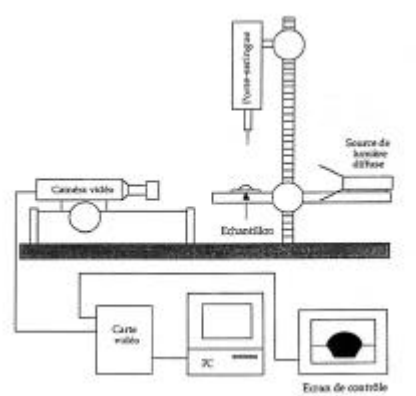
L'appareil utilisé dispose de deux caméras permettant de travailler avec des vitesses d'acquisition d'images différentes :

- une caméra CCD classique COHU pour les mesures statiques et
- une caméra PULNIX TM 6701 AN permettant l'acquisition de 200 images/s pour les mesures dynamiques.

L'ensemble est fixé sur un chariot mobile permettant de régler la mise au point. Comme le montre la figure II.1, l'appareil est aussi constitué de :

- un porte-échantillon à déplacement horizontal,
- un porte-seringue à déplacement vertical,
- une source de lumière diffuse (néon 18W) et des diffuseurs et

- une carte d'acquisition vidéo VPM dont la programmation permet d'enregistrer et de traiter les images.



**Figure II.1 :** Dispositif expérimental de mesure des angles de contact.

Les mesures d'angles de contact sont ici effectuées dans le but de mesurer les énergies de surface des films obtenus. Pour cela, on utilise des liquides de référence dont les contributions à la tension superficielle sont connues (Tableau II.1).

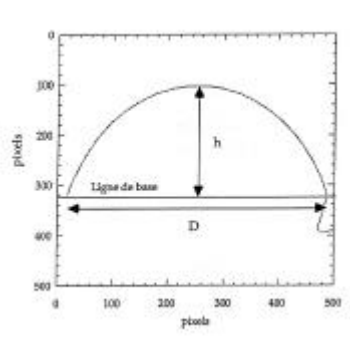
**Tableau II.1 :** Composantes de la tension de surface des liquides de référence (mN/m).

	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$
Eau	72.8	21.8	51.0	21.8	25.5	25.5
Formamide	58.2	39.5	18.7	39.2	2.3	39.6
Hexadécane	27.5	27.5	0	27.5	0	0

Pour effectuer la mesure, l'échantillon solide est collé sur le porte-échantillon de façon à ce que la surface soit la plus plane possible. Une goutte d'un liquide de référence est déposée sur la surface grâce à une micro-seringue. L'image de la goutte, assimilée à une calotte sphérique, comme on peut le voir sur la figure II.2, est acquise par la caméra choisie et traitée par un programme spécifique déterminant la valeur de l'angle de contact en appliquant l'équation :

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{D}$$

où  $\theta$  est l'angle de contact,  $h$  est la hauteur de la goutte et  $D$  est la longueur de la base de la goutte.



**Figure II.2 :** Exemple de contour traité par le dispositif de mesure d'angle de contact.

### 5 . 2 . 2 . Calcul des énergies de surface

Les valeurs des angles de contact des liquides de référence sur les matériaux testés permettent d'obtenir les valeurs des énergies de surface de ces matériaux par l'application de différentes méthodes de calcul.

#### 5 . 2 . 2 . a . Approche de Zisman

Cette approche fait intervenir la notion de tension superficielle critique d'un solide  $\gamma_c$  définie comme la tension superficielle en dessous de laquelle tous les liquides s'étalent complètement sur le solide.

On accède à cette valeur en mesurant les angles de contact d'une série de liquides homologues sur le solide et en traçant le cosinus de l'angle obtenu avec chacun des liquides en fonction de la tension superficielle du liquide. La valeur  $\gamma_c$  est alors donnée par l'abscisse du point d'intersection de la droite obtenue avec la droite d'équation  $\cos\theta=1$ .

Cette méthode permet d'obtenir une bonne approximation de l'énergie de surface du solide dans le cas d'interactions seulement dispersives entre le solide et la série de liquides, mais, dans le cas d'interactions polaires, les points obtenus ne forment plus une droite et la valeur  $\gamma_c$  n'est plus une valeur intrinsèque au solide puisqu'elle dépend de la série de liquides utilisés.

### 5.2.2.b. Approche de Owens Wendt

Fowkes [Fowkes, 1964] a établi que la composante dispersive du travail d'adhésion peut être exprimée par la moyenne géométrique des composantes dispersives des énergies de surface du solide et du liquide :

$$W_{SL}^d = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d}$$

Owens et Wendt ont généralisé cette approche aux interactions non dispersives ou polaires [Owens et Wendt, 1969] :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}$$

L'application de l'équation de Young-Dupré à un système solide/liquide permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}$$

où  $\gamma_L$  est la tension superficielle du liquide,  $\gamma_S$  est l'énergie de surface du solide,  $\gamma_L^d$  et  $\gamma_L^p$  sont respectivement les composantes dispersive et composante polaire de la tension superficielle du liquide et  $\gamma_S^d$  et  $\gamma_S^p$  sont respectivement les composantes dispersive et composante polaire de l'énergie de surface du solide.

En divisant par  $2\sqrt{\gamma_L^d}$ , on obtient l'équation :

$$\gamma_L(1+\cos\theta)/2\sqrt{\gamma_L^d} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} / \sqrt{\gamma_L^d}$$

Ainsi,  $\gamma_L$ ,  $\gamma_L^d$ ,  $\gamma_L^p$  étant connues, en traçant la droite  $\gamma_L(1+\cos\theta)/2\sqrt{\gamma_L^d}$  en fonction de  $\sqrt{\gamma_S^p / \gamma_L^d}$  pour les liquides de référence, on peut déduire  $\sqrt{\gamma_S^d}$  et  $\sqrt{\gamma_S^p}$  comme étant respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue.

### 5.2.2.c. Approche de Van Oss

Cette approche [Van Oss, 1993] définit l'énergie de surface d'un matériau de la façon suivante :

$$g = \gamma^{LW} + 2 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-}$$

où  $\gamma^{LW}$  est le terme représentatif des interactions de Lifshitz et Van der Waals,  $g^+$  est le terme représentatif de l'aptitude à accepter des électrons (composante acide) et  $g^-$  est le terme représentatif de l'aptitude à donner des électrons (composante basique).

Dans le cas général d'interactions entre un liquide bipolaire et un solide bipolaire, le travail d'adhésion s'écrit alors :

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} + 2\sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+}$$

Cette méthode de calcul est la plus complexe et se résout matriciellement.