



HAL
open science

Elaboration d'un revêtement "poudre UV" à base de polyamide

Marion Nadia N'Negue Mintsa

► **To cite this version:**

Marion Nadia N'Negue Mintsa. Elaboration d'un revêtement "poudre UV" à base de polyamide. Chimie organique. INSA de Rouen, 2008. Français. NNT : 2008ISAM0001 . tel-00560891

HAL Id: tel-00560891

<https://theses.hal.science/tel-00560891>

Submitted on 31 Jan 2011

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

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

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE ROUEN

THESE

Présentée par

Mlle Marion Nadia N'NEGUE MINTSA

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'INSA de Rouen

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Ecole Doctorale Chimie-Biologie

***ELABORATION D'UN REVETEMENT « POUDRE UV »
À BASE DE POLYAMIDE***

Soutenue le 25 Janvier 2008 devant le jury composé de :

M. J.-F. PILARD	Président
M. A. FRADET	Rapporteur
M. J.-J. ROBIN	Rapporteur
M. C. BUNEL	Examineur
Mlle L. LECAMP	Examineur
Mme C. LOUTELIER-BOURHIS	Examineur
M. F. MALET	Examineur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires (L2M – UMR 6522 – Polymères, Biopolymères, Membranes) de l'INSA de Rouen sous la direction de Monsieur Claude BUNEL. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Sa grande culture, sa clairvoyance et ses conseils avisés m'ont été d'un grand secours pour mener à bien cette étude.

Je tiens à remercier M. Alain FRADET, Professeur à l'Université de Paris VI, Monsieur Jean-François PILARD, Professeur à l'Université du Maine, et Monsieur Jean-Jacques ROBIN, Professeur à l'Université de Montpellier II, pour avoir accepté de juger ce travail et de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mlle Laurence LECAMP et M. Philippe LEBAUDY, pour leur patience, leur gentillesse, leur continuelle disponibilité, et sans qui, la qualité et la rigueur scientifique de ce manuscrit ne serait pas ce qu'elle est.

Je tiens à remercier Mme Corinne LOUTELIER-BOURHIS pour sa disponibilité, sa ténacité et sa patience lors de l'exploitation des spectres de masse. Je remercie également Mme Catherine LANGE pour avoir favorisé notre collaboration avec le laboratoire de spectrométrie de masse de M. Jean-Claude TABET de l'Université de Paris VI – Jussieu. Je remercie aussi la doctorante Sigrid BAUMGARTEN de Jussieu pour son aide en spectrométrie de masse.

Je tiens à remercier M. Frédéric MALET, Responsable R&D de la société ARKEMA, ainsi que ces techniciennes, Inci et Marie-Ange, pour m'avoir fait confiance tout au long de ce travail et m'avoir donné l'expérience du rythme de travail en entreprise.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres du L2M pour leur dynamisme qui a fait de ces trois années une expérience unique et inoubliable.

Je ne pourrais conclure ces remerciements sans associer tous mes amis, et bien évidemment mes parents Georges et Philomène MINTSA-MI-ONGONE, ainsi que mes frères (Patrick, Olivier, Tintin, Bélélo, Anicet, Legros et Levieux) et sœurs (Freddy et Annick), qui me font toujours confiance.

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS	1
-------------------------------------	----------

INTRODUCTION GENERALE	2
------------------------------------	----------

CHAPITRE 1 : Bibliographie

Introduction	5
---------------------------	----------

I. Généralités sur les revêtements poudres	6
---	----------

I.1. Définition et intérêt	6
---	----------

I.2. Composition des revêtements poudres pour supports sensibles aux hautes températures	9
---	----------

I.2.1. Cas des revêtements poudres thermoplastiques et thermodurcissables	9
---	---

I.2.2. Cas des revêtements poudres UV	10
---	----

I.3. Modes d'application des poudres	11
---	-----------

I.3.1. Lit fluidisé.....	11
--------------------------	----

I.3.2. Pulvérisation électrostatique	12
--	----

II. Généralités sur les polyamides aliphatiques.....	12
---	-----------

II.1. Historique.....	12
------------------------------	-----------

II.2. Synthèse.....	13
----------------------------	-----------

II.2.1. Polycondensation à l'état fondu	14
---	----

II.2.2. Polymérisation par ouverture de cycle	14
---	----

II.2.3. Polycondensation à basse température	14
--	----

II.2.3.1. Cas de la polycondensation interfaciale	15
---	----

II.2.3.2. Cas de la polycondensation en solution.....	15
---	----

II.3. Propriétés	15
-------------------------------	-----------

II.4. Méthodes de transformation et secteurs d'utilisation.....	17
--	-----------

III. Généralités sur la photopolymérisation.....	18
III.1. Composition d'une formulation photopolymérisable	18
III.2. Principe de la photopolymérisation	18
III.3. Formulation des systèmes photoréticulables.....	19
III.3.1. Les résines durcissant par voie radicalaire.....	20
III.3.1.1. Les résines polyesters insaturés - styrène.....	20
III.3.1.2. Les oligomères multiacryliques	21
III.3.1.3. Le système thiol-ène.....	22
III.3.2. Les photoamorceurs radicalaires.....	23
III.3.2.1. Coupure homolytique (type Norrish I).....	24
III.3.2.2. Arrachement d'hydrogène (type Norrish II)	25
III.3.3. Mécanisme réactionnel.....	27
Conclusion	28
Références bibliographiques	29

CHAPITRE 2 : Synthèse d'un polyamide α,ω -insaturé de faible T_f

Introduction	33
I. Synthèse d'un polyamide 11 de faible M_n.....	34
I.1. Principe de la synthèse en deux étapes	34
I.1.1. Schéma réactionnel	34
I.1.2. Quantité de réactifs	35
I.2. Caractérisation par RMN 1H.....	36
I.2.1. Dérivation ou modification chimiques des polyamides.....	36
I.2.2. Caractérisation du prépolymère	37
I.3. Détermination de la T_f du polyamide synthétisé.....	41
I.4. Conclusion	42

II. Synthèse de copolyamides de faible température de fusion.....	42
II.1. Choix des monomères	42
II.2. Caractérisation des copolyamides synthétisés.....	44
II.3. Résultats	44
II.3.1. Synthèse de copolyamides 6/11 limités AU (précopo A).....	45
II.3.2. Synthèse de copolyamides 11/HMDA-AM limités AU (précopo B).....	46
II.3.3. Synthèse de copolyamides 11/6/HMDA-AM limités AU (précopo C).....	48
II.3.4. Synthèse de copolyamides 6/11/12 limités AU (précopo D).....	50
II.4. Conclusion.....	52
III. Caractérisation du copolyamide 6/11/12 α, ω-insaturé (D₄).....	53
III.1. Détermination du taux de cristallinité du copolyamide	53
III.1.1. Mode opératoire	53
III.1.2. Résultats	53
III.2. Détermination des T_f, ΔH_f et ΔH_c du copolyamide D₄	54
III.2.1. Mode opératoire	54
III.2.2. Résultats	54
III.3. Conclusion	56
Conclusion	57
Références bibliographiques	58

CHAPITRE 3 : Mécanisme de photoréticulation d'un copolyamide α,ω -insaturé

Introduction	60
I. Choix des réactifs et conditions opératoires.....	62
I.1. Photoamorceur.....	62
I.2. Molécules modèles	62

I.3. Préparation des échantillons.....	63
I.3.1. Pour l'irradiation sous UV.....	63
I.3.2. Pour l'analyse RMN	64
I.3.3. Pour l'analyse par spectrométrie de masse	64
II. Analyse des produits de la réaction photochimique	65
II.1. Analyse par RMN.....	65
II.2. Analyse par spectrométrie de masse	69
II.2.1. Cas de l'acide laurique (AL)	71
II.2.2. Cas de l'acide undécénoïque (AU).....	84
II.2.3. Cas de la dodécylamine (DDA).....	95
II.2.4. Cas de l'amide saturé (AS).....	103
II.2.5. Cas de l'amide insaturé (AI).....	109
Conclusion	114
Références bibliographiques	116
CHAPITRE 4 : Photoréticulation du copolyamide 6/11/12 α,ω-insaturé et caractérisation des matériaux obtenus	
Introduction	118
I. Etude de la photoréticulation du copolyamide	119
I.1. Méthodes de suivi de la réaction.....	119
I.1.1. Irradiation sous UV.....	119
I.1.2. Analyse par DSC.....	120
I.1.3. Analyse par RMN ^1H	120
I.2. Stabilité thermique du système réactionnel	121
I.3. Détermination des paramètres idéaux de photoréticulation	121
I.3.1. Caractérisation de la réaction photochimique par RMN ^1H	122

I.3.2. Détermination du taux de cristallinité des échantillons irradiés.....	126
I.3.3. Conclusion.....	129
II. Caractérisation des propriétés matériaux obtenus.....	130
II.1. Détermination de la Tg par analyse mécanique dynamique.....	130
II.1.1. Mode opératoire.....	130
II.1.2. Résultats.....	131
II.2. Détermination de la stabilité thermique par analyse thermogravimétrique ...	133
II.2.1. Mode opératoire.....	133
II.2.2. Résultats.....	133
II.3. Résistance au gonflement	136
II.3.1. Mode opératoire.....	136
II.3.2. Cas des matériaux photoréticulés en présence de BP.....	136
II.3.3. Cas des matériaux photoréticulés en présence de PBP.....	138
III. Récapitulatif et comparaison à des échantillons de référence.....	139
Conclusion.....	141
CONCLUSION GENERALE	142
ANNEXES	144
Annexe I : Modes opératoires de synthèse	144
Annexe 2 : Techniques d'analyse.....	146
Annexe 3 : Caractéristiques physico-chimiques des photoamorceurs utilisés.....	155
Annexe 4 : Mécanismes de perte des molécules lors de l'analyse par spectrométrie de masse.....	156

Liste des abréviations

Réactifs

A6 :	Acide 6-aminocaproïque
A11 :	Acide 11-aminoundécanoïque
A12 :	Acide 12-aminododécanoïque
AI :	Amide insaturé (Dodécylundéc-11-ènamide)
AL :	Acide laurique
ATFA :	Anhydride trifluoroacétique
AU :	Acide undécènoïque ou acide undécylénique
AM :	Acide maléïque
AS :	Amide saturé (Dodécylododécaneamide)
BP :	Benzophénone
Copo :	Copolyamide
DDA :	1,10-décanediamine
DDA :	Dodécylamine
HMDA :	Hexaméthylènediamine
PA :	Polyamide
PBP :	4-phénylbenzophénone ou paraphénylbenzophénone

Techniques d'analyse

DSC :	Calorimétrie différentiel à balayage
ESI-MS :	Spectrométrie de masse en mode électronébulisation
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
UV :	Ultraviolet

INTRODUCTION GENERALE

Le 11 Mars 1999, l'Union Européenne a adopté une directive (1999/13/CE) pour une réduction des émissions de composés organiques volatils (COV) de 67% par rapport au niveau enregistré dans les années 80. Cette directive, adoptée en 2007 et valable pour les anciennes et nouvelles lignes de production, a pour objectif de stimuler encore plus l'expansion de techniques et de produits émettant peu ou pas de COV comme le traitement par irradiation ou les revêtements poudre.

Le durcissement des résines liquides par voie photochimique est une méthode très ancienne. Au cours de ces 20 dernières années, elle a fait l'objet d'un important développement dû en grande partie à la simplicité d'utilisation et de mise en œuvre des moyens techniques permettant la prise en masse. Cette technologie présente en outre un certain nombre d'avantages par rapport au durcissement par voie thermique. Ces avantages sont d'ordre économique et concernent le processus et la qualité propre du matériau final obtenu :

- le processus de séchage étant très rapide, la dépense d'énergie et le coût sont plus faibles,
- l'affranchissement de l'emploi de solvant permet de réduire les émissions polluantes et de préserver l'environnement,
- l'activation des fonctions chimiques est plus sélective,
- la reproductibilité du processus et la qualité du produit final sont meilleures.

Le marché des produits fabriqués par irradiation sous UV est en croissance. Les applications se répandent et se développent dans des secteurs industriels très variés. On peut ainsi citer le domaine des couches minces (1 à 10 μm) comme celui de la microlithographie (photoresists), de la microélectronique (microcircuits), celui des peintures et vernis pour l'industrie des traitements de surface de matériaux (bois, métal, plastique ou verre ...) et des revêtements protecteurs, celui des encres pour les arts graphiques et l'impression, ou encore celui des supports antiadhésifs. Le domaine des couches épaisses (50 à 500 μm) est également présent dans ce développement puisque la technique photochimique par stratification permet son utilisation en odontologie réparatrice, ou encore dans le domaine de la stéréolithographie.

Dans toutes ces applications, l'objectif principal est d'obtenir rapidement des polymères fortement réticulés présentant une grande résistance aux agents chimiques et les propriétés mécaniques requises.

De nos jours, de nouveaux revêtements sont développés. Il s'agit de «poudres UV» constituées de liants pouvant réagir sous irradiation UV. Elles offrent ainsi la possibilité de diminuer la température d'utilisation ainsi que le temps de séchage.

Le succès de la technologie des poudres UV pour le revêtement d'une plus large gamme de supports dépend du développement de nouvelles résines et de nouvelles formulations. Par exemple, pour les applications sur les supports en bois, la performance du revêtement en termes de résistance chimique et à la rayure, et les différentes apparences visuelles sont d'importance majeure. De plus, la température de fusion et de filmification de la poudre détermine le type de support en bois qui pourra être revêtu par une poudre UV.

Les polyamides sont déjà utilisés en revêtement poudre thermique. Ces polyamides, présentant généralement des températures de fusion très élevées (180 à 200°C), ne seront pas applicables tels quels sur des supports sensibles à la chaleur sans risque d'endommagement.

L'objectif de cette thèse, réalisée en collaboration avec l'industriel Arkéma, est d'adapter les polyamides au procédé UV comme alternative aux revêtements poudre UV existants pour les supports sensibles à la chaleur tels que le bois. En effet, dotés de propriétés bien spécifiques, ces polyamides peuvent être utilisés dans des applications de haute technicité où les autres produits donnent des résultats peu satisfaisants.

Afin d'abaisser la température de fusion du polyamide, il est naturellement envisageable de diminuer sa masse molaire qui, toutefois, entraînera celle de la cristallinité. Pour éviter la perte des propriétés mécaniques du revêtement final, nous envisageons sa réticulation sous UV en présence d'un photoamorceur.

Notre travail consistera donc à synthétiser un polyamide de faible masse molaire, porteur de fonctions réactives sous UV, et d'en étudier le comportement sous irradiation.

Ce mémoire se divise ainsi en quatre chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à la bibliographie qui traitera successivement des revêtements poudre pour les supports sensibles aux hautes températures, et donnera des généralités sur les polyamides et sur la photopolymérisation.

Le deuxième chapitre portera sur la synthèse de polyamides de faible masse molaire et porteurs de motifs photopolymérisables. Nous explorerons deux voies possibles pour obtenir une faible T_f : la synthèse d'homopolyamides et la synthèse de copolyamides.

Dans le troisième chapitre, nous nous concentrerons sur la connaissance des sites radicalaires potentiels qui seront à l'origine de la réticulation du polyamide synthétisé. Nous réaliserons cette étude sur des molécules modèles choisies pour leurs groupements fonctionnels susceptibles d'être présents dans la chaîne de polyamide.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude proprement dite de la photoréticulation du polyamide synthétisé. Les matériaux obtenus seront caractérisés après irradiation afin de déterminer les conditions optimales d'obtention de ce nouveau revêtement.

CHAPITRE I :
BIBLIOGRAPHIE

Introduction

Ce chapitre bibliographique a pour but de situer notre étude dans le contexte actuel de la recherche et de l'industrie dans le domaine des revêtements poudre pour supports sensibles aux hautes températures en général, et des revêtements poudre UV en particulier. La première partie de ce chapitre sera donc consacrée à des généralités sur les revêtements poudre pour supports sensibles aux hautes températures.

Par ailleurs, nous nous intéresserons, dans la deuxième partie de ce chapitre, aux polyamides aliphatiques puisqu'ils constituent la base du nouveau revêtement poudre UV que nous souhaitons élaborer. Nous effectuerons donc un rapide tour d'horizon sur les polyamides, allant de leurs différents modes de synthèse à leurs divers secteurs d'application en passant par leurs propriétés spécifiques.

Enfin, la troisième partie de ce chapitre sera consacrée aux principes généraux de la photopolymérisation, procédé que nous utiliserons pour durcir le nouveau revêtement poudre.

I. Généralités sur les revêtements poudre

I.1. Définition et intérêt

Les revêtements poudre sont des systèmes sans solvant, donc constitués à 100% de matière utilisable à l'état solide.

Les avantages économiques et environnementaux¹⁻⁴ des revêtements poudre assurent leur grandissante utilisation depuis leur entrée sur le marché des revêtements. Ils représentent, en effet, une alternative aux revêtements avec solvant et leur expansion peut s'expliquer par :

- l'absence d'émission de COV⁵ et de composés toxiques,
- la quasi-absence de perte de matière : plus de 95% des pertes de poudre, dues au procédé, sont recyclées,
- une mise en œuvre facile,
- une épaisseur des couches obtenues de plus en plus fine,
- des revêtements de hautes performance et qualité de finition.

Les résines poudres sont ainsi généralement utilisées pour revêtir les composants d'architecture et de bâtiment, les composants automobiles, les équipements d'agriculture et de construction, les fournitures d'extérieur et les métaux.

Dans le passé, l'utilisation des revêtements poudre sur des supports sensibles aux hautes températures comme le bois et ses dérivés, ou le plastique^{1,2,67}, a été très limitée. Plusieurs facteurs tels que l'exigence du traitement à basse température, la sensibilité à la chaleur du support, et la mauvaise apparence des revêtements ont empêché l'expansion de l'utilisation des revêtements poudre sur ces matériaux.

Cependant, ces dernières années, le développement de poudres à basse température de mise en œuvre, l'amélioration des techniques d'application de ces poudres et le développement de l'utilisation de la technologie de traitement UV ont permis l'utilisation des revêtements poudre sur un nombre de supports de plus en plus divers.

Adaptée aux revêtements poudre, la technologie UV apporte ainsi de nombreux avantages⁶⁻⁹ :

- 100% de la poudre est réactive et utilisée
- une importante productivité due au temps de traitement très court (2 à 4 min)
- le traitement s'effectue à basse température permettant ainsi de revêtir des supports sensibles à la chaleur
- une basse consommation d'énergie, de temps et d'espace pour la mise en œuvre
- une variété importante de finition.

La figure I.1 présente la mise en œuvre de revêtements poudre sur du bois, donc à basse température, selon deux modes :

- fusion de la poudre et réticulation thermique dans un four à basse température (LB)
- fusion de la poudre, filmification et réticulation sous UV à basse température.

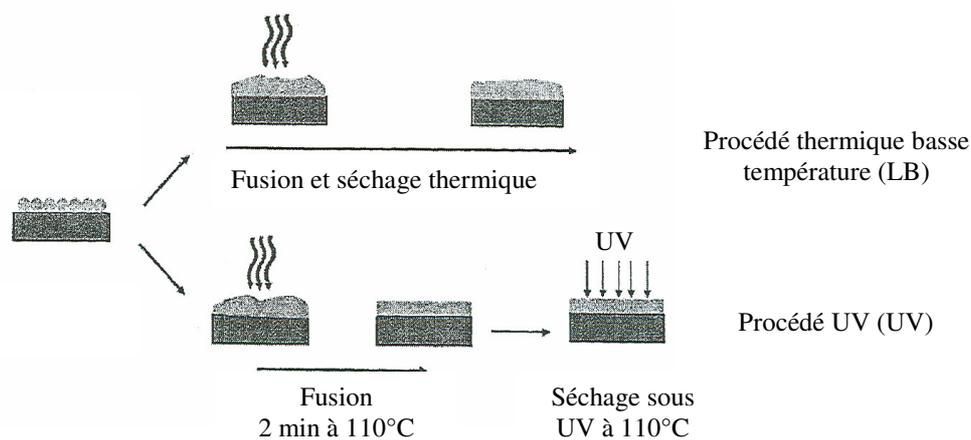


Figure I.1 : Mise en œuvre de revêtements poudre sur le bois⁷

Durant l'étape de fusion et de filmification de la poudre, suivant le type de poudres utilisées, on peut avoir deux types de comportements :

- si le revêtement est à base de poudre fondant à basse température dans un four généralement, celle-ci commence immédiatement à réticuler dès son introduction dans le four. Cette réticulation thermique a pour conséquence de limiter la filmification complète de la poudre fondue. Dans ce cas, le traitement dure 15 à 20 min, préchauffage inclus.
- si c'est une poudre UV qui est utilisée, la réaction de réticulation commence lorsque le film déposé sur le substrat est irradié par un rayonnement UV et non durant la période de fusion et de filmification. C'est pourquoi, lors de la mise en œuvre, les étapes de fusion et de traitement UV sont séparées. Le traitement UV ne dure que quelques secondes, et la durée

totale de la mise en œuvre est de 3 à 6 min, y compris le temps du préchauffage. Cette séparation des étapes de fusion et de traitement UV assure l'obtention plus facile de finitions plus lisses avec des revêtements à base de poudres UV.

Ainsi d'après Hammerton², la surface du revêtement obtenu par traitement UV de la poudre présente moins un aspect type « peau d'orange » que celle du revêtement obtenu par fusion dans un four à basse température. Les finitions des poudres traitées par la technologie UV seront par conséquent plus intéressantes.

La figure I.2 présente par ailleurs l'augmentation de la viscosité du revêtement poudre en fonction du temps de traitement et de la technologie utilisée pour la mise en œuvre.

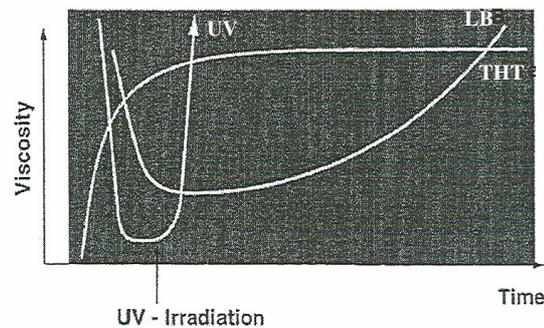


Figure I.2 : Evolution de la viscosité du revêtement poudre durant la mise en œuvre en fonction du temps et de la technologie de traitement utilisée⁷

Selon Hammerton², il apparaît clairement que, comparée à la mise en œuvre par traitement à haute température (THT) ou traitement par fusion et réticulation thermique à basse température dans un four (LB), la technologie UV (UV) entraîne une augmentation de viscosité plus rapide de la poudre fondue, ce qui signifie que l'on obtient plus rapidement un réseau tridimensionnel sous UV. Les coûts de production sont ainsi minimisés et la productivité est améliorée.

Ainsi, lorsque les poudres UV sont correctement formulées, appliquées et traitées, elles peuvent satisfaire aux besoins rigoureux de l'industrie des mobiliers de cuisines, de salles de bain, ou le dessus des tables et meubles qui exigent des finitions de haute qualité⁶.

Si les avantages des revêtements poudre en général, et des revêtements poudre UV en particulier, attendus par les industriels et les consommateurs sont pleinement atteints, la

disponibilité de nouvelles résines joue un rôle décisif pour le succès futur de cette nouvelle technologie de revêtement.

Par ailleurs, selon les caractéristiques du support (sensibilité à la chaleur, taux d'humidité,...) et les propriétés recherchées pour le revêtement final (résistance aux chocs et à la rayure, brillance), la composition, le mode d'application et la technologie de mise en œuvre de la poudre ne seront pas les mêmes⁷.

I.2. Composition des revêtements poudre pour supports sensibles aux hautes températures

I.2.1. Cas des revêtements poudre thermoplastiques et thermodurcissables

Les poudres thermoplastiques¹⁰ sont des polymères qui fondent sous l'action de la chaleur mais conservent la même nature chimique quand ils se solidifient après refroidissement. Ces poudres sont généralement à base de résine semi-cristalline de masse molaire élevée. Très résistantes et difficiles à broyer en particules fines, il faut recourir à un broyage cryogénique très coûteux pour alimenter les systèmes de vernis par projection électrostatique. C'est pourquoi les poudres thermoplastiques sont généralement appliquées par un procédé de lit fluidisé. Ces poudres donnent des revêtements épais (150-450 μm), ayant une excellente résistance à l'abrasion, à l'usure et au choc. Toutefois, et en dépit de ces qualités, leur application est limitée à des usages très particuliers en raison d'une température de cuisson très élevée. Les principaux revêtements poudre thermoplastiques présents sur le marché et utilisés pour revêtir des supports sensibles à la chaleur sont des polyamides 11 et 12.

Les poudres thermodurcissables¹⁰ sont, elles, à base de résines de masse molaire moins élevée. Sous l'effet de la chaleur, elles se fluidifient et réticulent, formant un revêtement thermiquement irréversible. Elles permettent de réaliser des revêtements semblables à ceux obtenus avec les revêtements traditionnels et de propriétés équivalentes. Elles peuvent aussi

être utilisées sur les supports sensibles à la chaleur du fait de leur faible température de fluidification.

Les revêtements poudre thermodurcissables¹⁰ les plus fréquemment utilisés sont :

- les époxydes pour leur bonne résistance chimique et leur bonne tenue à la corrosion,
- les polyesters : grâce à leurs très bonnes propriétés de protection et de résistance aux intempéries, ces poudres ont longtemps dominé le marché des revêtements extérieurs et architecturaux,
- les hybrides ou époxy-polyesters : ils résistent mieux à la chaleur et aux rayons UV que les époxydes et, de ce fait, sont employés dans de nombreuses applications industrielles.

I.2.2. Cas des revêtements poudre UV

Généralement, les formulations de revêtements poudre sont composées de résines réticulables, d'amorceur, et, éventuellement, d'additifs.

Les poudres UV utilisées pour revêtir les supports sensibles aux hautes températures sont à base de résines insaturées possédant une basse Tg comprise entre 35 et 70°C³, et une masse molaire variant entre 2000 et 10000 g/mol¹¹. On trouve ainsi :

- des résines (méth)acryliques¹¹ du type polyester acrylate, époxy acrylate, uréthane acrylate et/ou polyéther acrylate. Ce type de revêtement poudre UV réagit rapidement et complètement sous UV.

- des résines époxy : le polybutadiène époxydé^{12,13} ou le polyisoprène époxydé¹⁴ ont, par exemple, été traités par irradiation UV en présence d'un sel de sulfonium à température ambiante. L'ouverture du cycle oxirane par polymérisation cationique conduit à une réticulation complète des chaînes de polymères en quelques secondes. Le polymère réticulé présente à la fois des propriétés de dureté et de flexibilité, combinant ainsi le caractère élastomère des gommés et la dureté des polymères à base époxy¹⁵.

- des polyesters insaturés¹¹ qui peuvent être réticulés par voie radicalaire. Les poudres UV à base de polyester présentent d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance aux intempéries⁶.

Les photoamorceurs radicalaires utilisés, présents dans la formulation entre 0,1 et 7% en masse par rapport à la résine, sont principalement des hydroxyalkylphénones et/ou des oxydes d'acylphosphine qui absorbent dans l'UV et réagissent en créant plusieurs radicaux différents¹¹.

Les photoamorceurs cationiques sont généralement des sels de diaryliodonium ou triarylsulfonium^{16,17}. Sous UV et en présence d'un composé donneur d'hydrogène, la photolyse de ces sels génère des acides forts.

I.3. Modes d'application des poudres

La formulation d'un revêtement doit prendre en compte le support sur lequel il sera déposé et cela, quel que soit le mode de séchage choisi. Dans ce domaine, les supports utilisés sont nombreux et variés. On distingue :

- les supports métalliques pour lesquels les revêtements servant à les protéger peuvent avoir des températures de mise en œuvre élevées sans que le support ne soit endommagé,
- les supports sensibles à la chaleur (matières plastiques, bois et ses dérivés (contreplaqué, panneaux de particules, de fibres...)), supports minéraux (béton, béton armé, cellulaire, plâtre...). Les revêtements poudre servant à les protéger doivent avoir des températures de mise en œuvre adaptées pour éviter de perdre certaines qualités du support ou d'obtenir une moins bonne qualité du revêtement.

Tous ces supports doivent être nettoyés de toutes les impuretés présentes à la surface avant de commencer l'application. Dans le cas contraire, les propriétés du revêtement pourraient être altérées.

Les poudres sont appliquées sur les supports selon deux procédés^{18,19} : lit fluidisé ou pulvérisation électrostatique.

I.3.1. Lit fluidisé

Ce procédé consiste à chauffer au préalable les pièces à recouvrir au-dessus de la température de fluidification ou de fusion de la poudre et à les immerger ensuite dans une

cuve où la poudre est mise en suspension par insufflation d'air²⁰. Il permet de déposer des épaisseurs importantes et de recouvrir des pièces de dimensions variables telles que des armatures métalliques ou encore du mobilier de jardin.

I.3.2. Pulvérisation électrostatique

Dans ce procédé, la poudre est tout d'abord fluidisée par de l'air comprimé et amenée dans un pistolet où elle reçoit une décharge électrique. Les particules chargées sont ensuite propulsées dans un champ électrique par air comprimé sous forme de nuage et suivent les lignes de champ pour arriver jusqu'à la pièce à revêtir.

Deux méthodes sont utilisées pour charger les particules de poudre :

- le procédé corona²¹ qui charge les particules par un processus d'ionisation. La géométrie des pièces à recouvrir est limitée par la formation de la cage de Faraday qui empêche de revêtir les creux et les arêtes.

- le procédé tribo-électrique^{21,22} qui crée des charges positives par frottement lors du passage en régime turbulent de particules dans un tube de Téflon[®]. Ce procédé permet d'éviter la formation de la cage de Faraday. En effet, aucune différence de potentiel n'est appliquée entre l'objet à recouvrir et le pistolet. Ainsi, il est possible de recouvrir des pièces de géométries variées.

Il est à noter que la poudre adhère au bois grâce aux charges naturelles que celui-ci possède à sa surface.

II. Généralités sur les polyamides aliphatiques

II.1. Historique

Bien que les premières études²³⁻²⁷ sur la polycondensation, et les polyamides en particulier, aient commencé en 1889, le polyamide 6-6 a été préparé pour la première fois en 1936 par W.H. Carothers et al²⁸. La première application en fût les bas féminins, dont les premiers furent tissés en 1937 à partir de PA 6-6 synthétisé en laboratoire. En 1938, le PA 6-6

était préparé en pilote et sa production industrielle démarra en 1939 sous le nom de Nylon[®] par la société Du Pont de Nemours²⁹.

Aujourd'hui, de par le volume annuel de production²⁹, le nombre de polymères différents et la variété des applications, la famille des polyamides est la plus importante des cinq grandes familles de polymères techniques (les quatre autres étant les polycarbonates, les polyacétals, les polyesters thermoplastiques et polyoxyphénylènes).

Une vingtaine de producteurs mondiaux commercialise plus d'un millier de qualités différentes réalisées à partir de la vingtaine de types de polyamides disponibles industriellement sur environ 65 types de PA actuellement connus. Plus de cinquante ans après leur apparition industrielle, les polyamides présentent encore une extraordinaire vitalité si l'on en juge par l'introduction continue de nouveaux types et grades (homopolymères ou copolymères, aliphatiques ou aromatiques, statistiques ou séquencés, cristallins ou amorphes, en mélange biphasique avec d'autres polymères ou avec des fibres et charges diverses, etc.), visant à offrir la gamme la plus étendue possible de propriétés au meilleur prix.

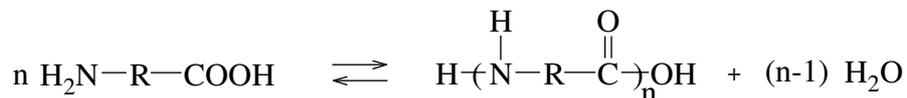
II.2. Synthèse

Bien que les (co)polyamides aient été préparés par de nombreux procédés, seules la polycondensation à l'état fondu, la polymérisation par ouverture de cycle ou en solution à basse température (souvent pour les polyamides aromatiques) ont pris de l'importance sur le plan industriel et commercial. Dans cette partie, nous nous limiterons à la présentation de ces trois procédés de synthèse de polyamides aliphatiques.

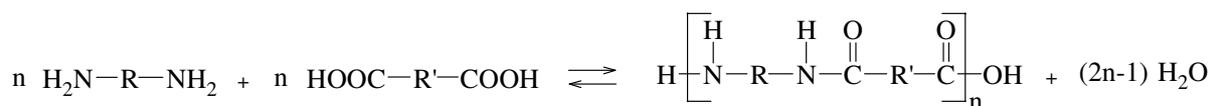
Les procédés peuvent, par ailleurs, être de type discontinu ou continu, en une seule ou en plusieurs étapes²⁹. Le polymère obtenu en fin de réaction, éventuellement en présence d'un limiteur de chaîne, contient donc toujours une certaine quantité d'eau, de monomère(s) résiduel(s) et d'oligomère(s).

II.2.1. Polycondensation à l'état fondu

C'est la méthode qui a été la plus étudiée²⁷. Il s'agit d'une amidation directe : une amine réagit avec un acide carboxylique avec élimination d'eau. Les groupements réactifs peuvent appartenir à une même molécule, un aminoacide :

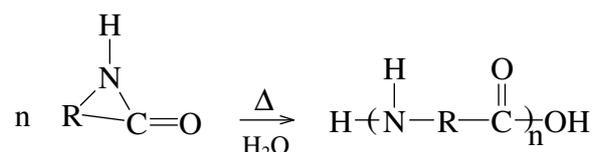


ou à des molécules différentes, une diamine et un diacide carboxylique :



II.2.2. Polymérisation par ouverture de cycle

C'est un procédé efficace et important pour la synthèse de polymères de haute masse molaire à partir de lactames cycliques tels que l' ϵ -caprolactame. Lors de la polymérisation, aucun sous-produit n'est libéré. L'eau, un aminoacide, ou bien un carboxylate d'amine, est utilisé comme amorceur de polymérisation à une température supérieure au « point de fusion » du polymère :



Il est possible aussi d'effectuer une polymérisation anionique du lactame directement lors de la mise en œuvre, ce qui permet la fabrication de pièces de très grandes dimensions. Par exemple, en faisant réagir dans un moule un mélange de lactame et de polyétherdiol, Guérin et al²⁹ ont obtenu des pièces très résistantes au choc.

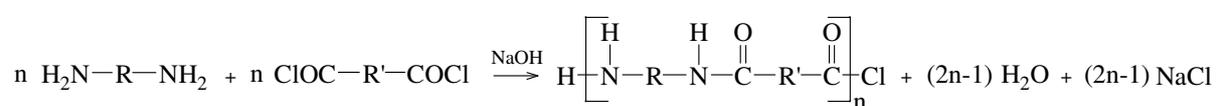
II.2.3. Polycondensation à basse température

La polycondensation en phase(s) solvant(s) à basse température de diamines avec des chlorures de diacide est un procédé très répandu pour la synthèse des polyamides à haute

température de fusion, tels que les aramides, qui se décomposeraient ou réticuleraient s'ils étaient synthétisés en masse³⁰.

II.2.3.1. Cas de la polycondensation interfaciale²⁷

Ce procédé est essentiellement utilisé dans les laboratoires de recherche. Le chlorure de diacide, dissous dans un solvant non miscible avec l'eau, est ajouté à une solution aqueuse de diamine, de base inorganique et d'agent tensioactif. La polymérisation se déroule à l'interface entre les deux phases aqueuse et organique.



II.2.3.2. Cas de la polycondensation en solution²⁷

Le chlorure de diacide, la diamine et l'accepteur d'acide (base organique) constituent une seule phase.



II.3. Propriétés

Les propriétés des polyamides découlent de leur énergie cohésive élevée résultant de l'existence de liaisons hydrogène entre chaînes (figure II.1).

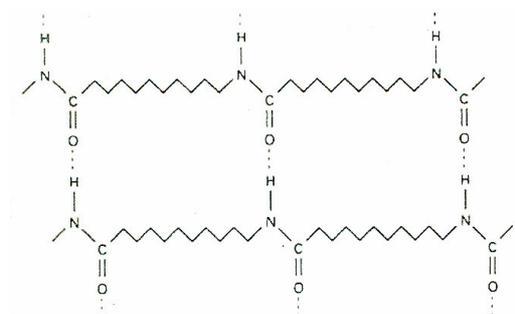


Figure II.1 : Liaisons hydrogène entre chaînes de polyamide 11

Ces liaisons hydrogène sont très énergétiques car elles font intervenir des moments dipolaires importants, à de très faibles distances interpolaires liées à la petite taille des atomes mis en jeu (H et O)^{27,29}.

L'existence de ces liaisons hydrogène favorise l'organisation des chaînes de polyamides entre elles à l'état solide. Il en résulte que les polyamides sont des polymères semi-cristallins dont le taux de cristallinité varie selon leur composition.

Un taux de cristallinité élevé de l'ordre de 40 à 50%^{27,29} est atteint, par exemple, pour les PA 6-6, PA 6-10 et PA 6 dont la structure régulière permet un bon alignement des chaînes et un taux élevé de liaisons hydrogène dans le plan des chaînes. Les PA 11 et PA 12 présentent généralement un taux de cristallinité de l'ordre de 20 à 30%^{27,29}.

Les propriétés exceptionnelles des polyamides sont :

- sur le plan mécanique : résistance élevée à la rupture en traction et en sollicitation à grande vitesse, tenue en fatigue, résistance au fluage et à l'abrasion

- sur le plan chimique : résistance aux solvants et aux bases, aux huiles et aux graisses.

Ces excellentes propriétés sont conservées dans un large domaine de température s'étendant de -50 à +170°C selon les types de polyamides^{31,32}.

Cependant, les polyamides possèdent également des faiblesses^{27,29}, à savoir :

- sur le plan mécanique : une mauvaise flexibilité et une faible résistance aux chocs

- sur le plan chimique : une prise d'humidité importante, une sensibilité à l'oxydation à haute température et une mauvaise résistance au feu.

Enfin, les polyamides sont insolubles dans les solvants classiques. Ils sont toutefois solubles généralement dans les phénols, l'acide formique, l'acide trifluoroacétique et les acides minéraux à température ambiante^{27,29}. Ils sont aussi solubles, à haute température, dans les mélanges d'alcools et d'hydrocarbures halogénés, dans les alcools insaturés et dans les mélanges de méthanol et de chlorure de calcium. Le PA 6-6 est également soluble dans le méthanol sous pression.

II.4. Méthodes de transformation et secteurs d'utilisation

Les polyamides sont commercialisés soit sous forme de produits semi-finis (fibres, fils, filaments), soit sous forme de granulés et de poudres qui sont ultérieurement transformés après fusion.

Si toutes les méthodes de mise en œuvre peuvent être utilisées pour transformer les polyamides, tous les polyamides ne peuvent pas être transformés selon toutes ces méthodes (tableau II.1).

Méthode	Polyamide							
	6	6-6	11	12	6-9	6-10	6-12	4-6
Moulage :								
— par injection	x	x	x	x	x	x	x	x
— par rotation	x		x	x				
Extrusion :								
— tubes et tuyaux			x	x			x	
— profilés	x	x	x	x	x	x	x	x
— filaments	x	x	x	x	x	x	x	x
— films et gaines	x		x	x	x	x	x	
— feuilles et plaques			x	x				
Extrusion-soufflage			x	x			x	
Revêtement par poudres fines :								
— trempage en lit fluidisé			x	x				
— projection électrostatique			x	x				
Usinage	x	x	x	x	x	x	x	x

Tableau II.1²⁹ : Mise en œuvre des polyamides aliphatiques

Les facteurs limitants sont la température de transformation et la sensibilité à l'oxydation, eux-mêmes liées à la température de fusion ou de ramollissement du polyamide.

Les polyamides en granulés peuvent être mis en œuvre par pratiquement tous les procédés existants^{27,29} : injection, injection-soufflage, moulage par rotation, extrusion de tubes, de profilés, de feuilles, de films, extrusion-soufflage de gaines et de pièces diverses, usinage, thermoformage.

Sous forme de poudre, les polyamides sont mis en œuvre par projection électrostatique et en lit fluidisé pour revêtir des pièces métalliques²⁹.

On retrouve enfin les polyamides dans la majorité des biens de consommation qui facilitent et agrémentent notre vie au quotidien. On peut notamment citer les applications^{27,29}

dans l'électroménager (revêtement de l'intérieur des machines à laver, des paniers de lave-vaisselle,...), l'automobile (profilés et pièces de glissement ...), les chaussures de sport (ski de fond, football, athlétisme), les engrenages pour matériels audio et vidéo, les colliers de serrage, les revêtements de tuyau dans l'industrie pétrolière, les emballages alimentaires étanches (bouteilles, barquettes, films...), les rouleaux d'imprimerie, les tubes et raccords de tubes pour traitement et transport d'eau potable, les arbres cannelés de transmission pour camion, les arbres cannelés pour trains d'atterrissage d'avion, les murs antibruit,....

III. Généralités sur la photopolymérisation

III.1. Composition d'une formulation photopolymérisable

Le traitement par irradiation sous UV est devenu une technologie très répandue qui a trouvé plusieurs applications industrielles grâce à ces nombreux avantages^{15,33}.

Pour un procédé de séchage sous UV, une formulation est essentiellement constituée des deux composés chimiques de base suivants :

- une résine macromoléculaire portant une ou plusieurs fonctions réactives qui, en polymérisant, donne naissance à un réseau polymère tridimensionnel
- un photoamorceur qui, sous l'action du rayonnement UV, génère des centres actifs vis-à-vis du groupement fonctionnel de la résine.

En plus de ces deux constituants principaux, des additifs (stabilisants, agents mouillants, charges, pigments ...) peuvent être ajoutés pour améliorer notamment les propriétés finales du matériau.

III.2. Principe de la photopolymérisation

L'absorption d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée par une molécule, le photoamorceur, conduit à une réaction dite photochimique. La molécule passe par un état électroniquement excité et peut alors subir différents types de

transformations pour conduire soit à un produit stable, soit à un intermédiaire, soit encore à une dissipation de son énergie dans un processus de désactivation.

Ces excitations conduisent, soit par coupure homolytique, soit par arrachement d'hydrogène d'un composé donneur de protons, à la formation de radicaux ou d'ions. En présence de monomères, ces espèces actives sont susceptibles d'amorcer la polymérisation (figure III.1).

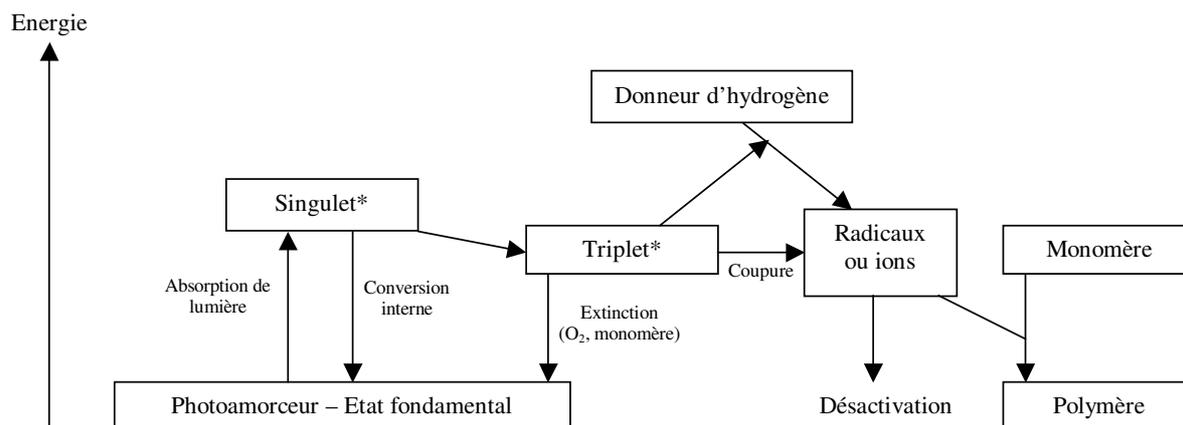


Figure III.1 : Schéma du processus de photopolymérisation³⁴

Selon la nature de l'espèce activée, la polymérisation fera intervenir un mécanisme radicalaire ou ionique (essentiellement cationique).

Ce procédé possède de nombreux avantages. Il permet entre autres d'obtenir un système 100% solide sans émission de solvant, et consomme peu d'énergie en comparaison du procédé thermique. Le développement de ce système depuis ces dernières années est donc compréhensible.

III.3. Formulation des systèmes photoréticulables

Dans une formulation photoréticulable, la résine occupe une place primordiale puisqu'elle constitue le liant. La réactivité et la flexibilité du produit réticulé dépendent de la masse molaire et du nombre de groupes réactifs. Ainsi, les résines de faible masse molaire avec, par exemple, plusieurs fonctions acrylates sont très réactives et conduisent à des vernis

durs et résistants à la rayure. En revanche, pour une masse molaire élevée et une fonctionnalité faible, la réactivité diminue alors que l'élasticité augmente.

Si certaines de ces résines possèdent la fonction réticulable sur le squelette de la chaîne carbonée (cas de l'oxydation réticulante des hydrocarbures insaturés et de la vulcanisation du caoutchouc³⁵), la plupart des polymères ou oligomères photoréticulables portent des fonctions réactives en extrémités de chaîne. Ces derniers subissent alors un processus de polyaddition soit selon un mécanisme radicalaire, soit selon un mécanisme ionique (cationique ou anionique). Industriellement, les réactions de type radicalaire prédominent largement par rapport aux ioniques³⁶. Nous nous limiterons donc par la suite au procédé de photopolymérisation par voie radicalaire.

III.3.1. Les résines durcissant par voie radicalaire

Les polymères et oligomères insaturés photoréticulables par voie radicalaire peuvent être classés en 3 familles :

- les polyesters insaturés - styrène
- les acrylates multifonctionnels
- le système thiol-ène.

Ces oligomères contiennent des insaturations soit aux extrémités, soit réparties le long de la chaîne principale³⁷.

La nature de ces oligomères permet de jouer sur certaines propriétés physiques ou chimiques du produit fini (dureté, élasticité, résistance à l'abrasion, adhésion, résistance aux solvants ...) ³⁸.

III.3.1.1. Les résines polyesters insaturés - styrène

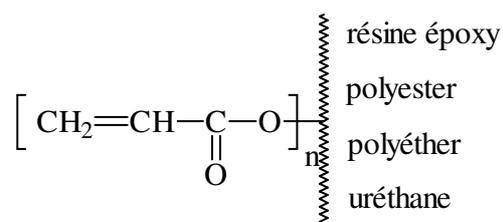
Elles sont basées sur des formulations contenant des chaînes polyester insaturées dissoutes dans le styrène et un photoamorceur (benzophénone). Les insaturations des chaînes polyester sont généralement des structures fumariques ou maléïques. La réticulation se fait par copolymérisation directe du monomère vinylique avec la double liaison située sur la chaîne polymère.



Malgré la faible vitesse de réticulation et la volatilité du styrène, ces formulations sont très utilisées pour la fabrication de vernis dans l'industrie du bois³⁹.

III.3.1.2. Les oligomères multiacryliques

Ils sont très nombreux et utilisés dans la plupart des formulations photoréticulables par voie radicalaire. Les fonctions acryliques sont soit aux extrémités de la chaîne, soit greffées sur la chaîne. Le choix de la structure chimique et de la fonctionnalité de l'oligomère de départ permet d'accéder à des produits aux propriétés modulables⁴⁰:



Les époxy acrylates⁴¹ appartiennent à l'une des plus anciennes familles de matières premières photoréticulables. En raison de leur viscosité très élevée, les époxy acrylates sont en général commercialisés dilués dans un monomère. Ils sont très réactifs, conduisent à des films très brillants ayant une bonne résistance chimique et sont bon marché. C'est le liant habituel des vernis de surimpression.

En raison du grand nombre de polyesters disponibles (large gamme de masse molaire et de fonctionnalité), la famille des polyesters acrylates³³ comprend une grande variété de produits de bonne flexibilité avec une viscosité moyenne, voire faible. Ils sont très utilisés pour les vernis bois et pour les encres offset pour leurs bonnes propriétés lithographiques.

Les polyéther acrylates³³ ont généralement une très faible viscosité et, de ce fait, s'apparentent dans leur usage, aux monomères multifonctionnels.

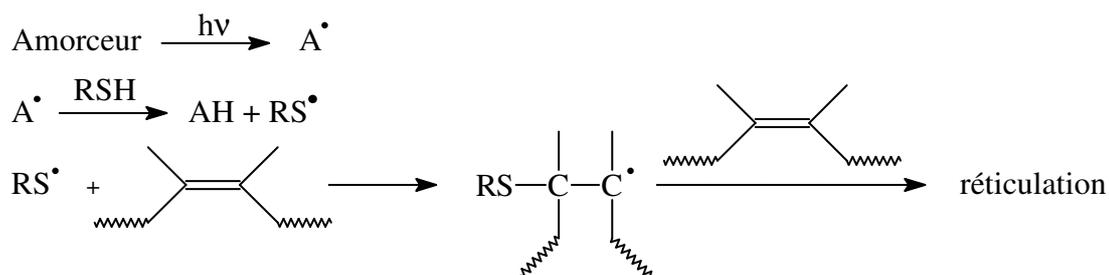
En raison de la grande variété des produits de départ (polyols, polyisocyanates et hydroxyalkyl acrylates), la famille des uréthanes acrylates⁴² constitue une gamme très large de produits aux propriétés très variées. Par exemple, selon la fonctionnalité de l'isocyanate utilisé, les produits obtenus présentent une grande élasticité ou sont au contraire très durs et résistants à la rayure.

Nous pouvons également ajouter à ces quatre principaux groupes les polybutadiènes acrylates⁴³ et les polysiloxane acrylates^{44,45}, ces derniers étant principalement utilisés dans la fabrication de papiers antiadhésifs.

Les résines utilisées doivent comporter des insaturations permettant la réticulation. En termes de réactivité, les résines les plus appropriées sont celles qui comportent des groupements acrylate. Puis viennent les résines possédant des groupements méthacrylate, allylique et enfin vinylique⁴⁶.

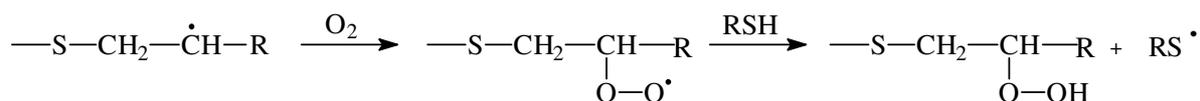
III.3.1.3. Le système thiol-ène

L'addition photochimique d'un thiol sur une double liaison permet de réticuler un polymère selon le mécanisme suivant :



Dans le cas où le système réactif est constitué d'un polyène et d'un polythiol A-(SH)_n, ce processus conduit à la formation d'un polythioéther réticulé.

Ce système possède l'avantage d'être insensible à l'effet inhibiteur de l'oxygène. En effet, l'O₂ est capté pour former un radical peroxyde qui se stabilise avec génération de radicaux thioéthers par arrachement d'hydrogène sur le thiol :



Malgré l'odeur très désagréable des polythiols, le système thiol-ène est souvent utilisé lorsque l'on souhaite avoir des revêtements souples et très adhérents⁴⁷.

III.3.2. Les photoamorceurs radicalaires

Le choix du photoamorceur est d'une importance primordiale dans le processus de polymérisation amorcée par un rayonnement lumineux puisqu'il gouverne directement la vitesse de réaction. Un photoamorceur adéquat doit tout d'abord présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée. De plus, les états excités singulet et triplet formés doivent avoir une courte durée de vie pour éviter leur capture par l'O₂ moléculaire, et les radicaux issus des états excités doivent être produits avec un rendement quantique aussi élevé que possible et être réactifs envers le groupement monomère. Par ailleurs, la concentration du photoamorceur doit être telle que la lumière photonique émise puisse pénétrer la solution exposée, autrement la polymérisation ne se produira qu'en surface. En général, les concentrations en photoamorceur utilisées sont de l'ordre de 3 % en masse⁴⁸.

En plus de l'efficacité de l'amorçage, d'autres facteurs doivent être pris en compte dans le choix du photoamorceur, telles que la solubilité dans le monomère, la stabilité à la conservation et la nature des produits de photolyse qui ne doivent pas être colorés ou toxiques et ne doivent pas induire de dégradation du polymère lors du vieillissement.

Les divers photoamorceurs radicalaires principalement utilisés aujourd'hui peuvent être classés en 2 grandes catégories en fonction de la nature du mécanisme impliqué dans la photolyse :

- ceux donnant des radicaux par coupure homolytique, dits photoamorceurs de type Norrish I^{30,29,49-52},

- ceux donnant des radicaux par arrachement d'hydrogène d'un composé donneur de protons, dits photoamorceurs de type Norrish II^{30,29,53,54}.

III.3.2.1. Coupure homolytique (type Norrish I)

Sous irradiation UV, ces photoamorceurs subissent une coupure homolytique conduisant à la formation de 2 radicaux susceptibles d'amorcer plus ou moins efficacement la polymérisation des composés vinyliques et acryliques (figure III.2).

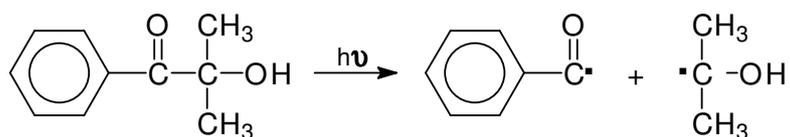
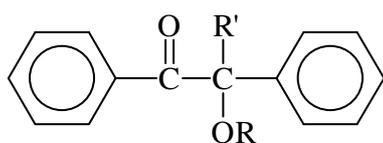
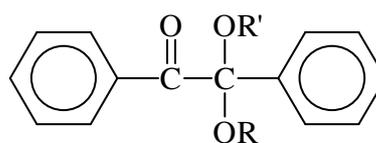


Figure III.2 : Photolyse du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (DAROCUR 1173[®] - Ciba Geigy Specialties)

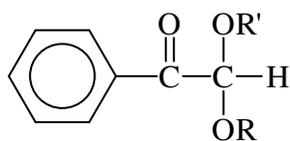
Les photoamorceurs les plus efficaces appartenant à cette classe sont :



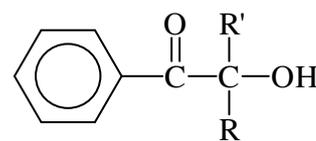
éthers de benzoïne



cétals benzyliques



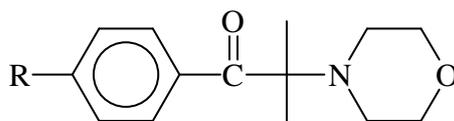
dérivés de l'acétophénone



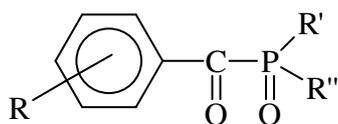
hydroxyalkylphénones

D'autres photoamorceurs présentant ce mécanisme de photoclivage, se révèlent très efficaces en milieu pigmenté. Il s'agit :

- des morpholinocétones^(55,56) :



- des oxydes d'acylphosphine (^{57,58}) :



On distingue les mono-acylphosphines (MAPO) et les bis-acylphosphines (BAPO) (figure III.3). La différence entre ces deux molécules réside dans la quantité de radicaux formés. Kolczak et al⁵⁹ ont montré, qu'en comparaison avec les MAPO qui génèrent deux radicaux, les BAPO génèrent quatre radicaux susceptibles d'amorcer la polymérisation.

Nom	Structure
MAPO: 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphényl-phosphine oxide (Lucirin TPO® BASF)	
BAPO: bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phenyl phosphine oxide (Irgacure 819® - Ciba-Geigy Specialties)	

Figure III.3 : Structure chimique de deux oxydes d'acylphosphine

III.3.2.2. Arrachement d'hydrogène (type Norrish II)

Sous l'effet du rayonnement UV, ces photoamorceurs arrachent un proton⁶⁰ à une molécule ayant un hydrogène labile conduisant ainsi à la formation de deux radicaux (figure III.4).

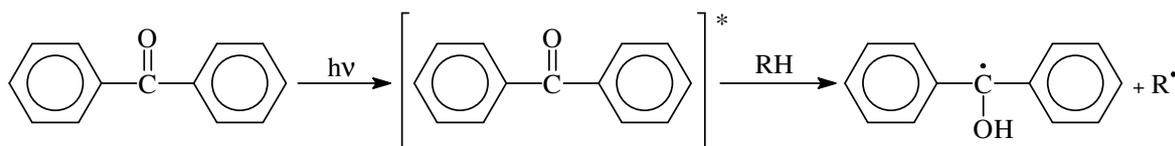
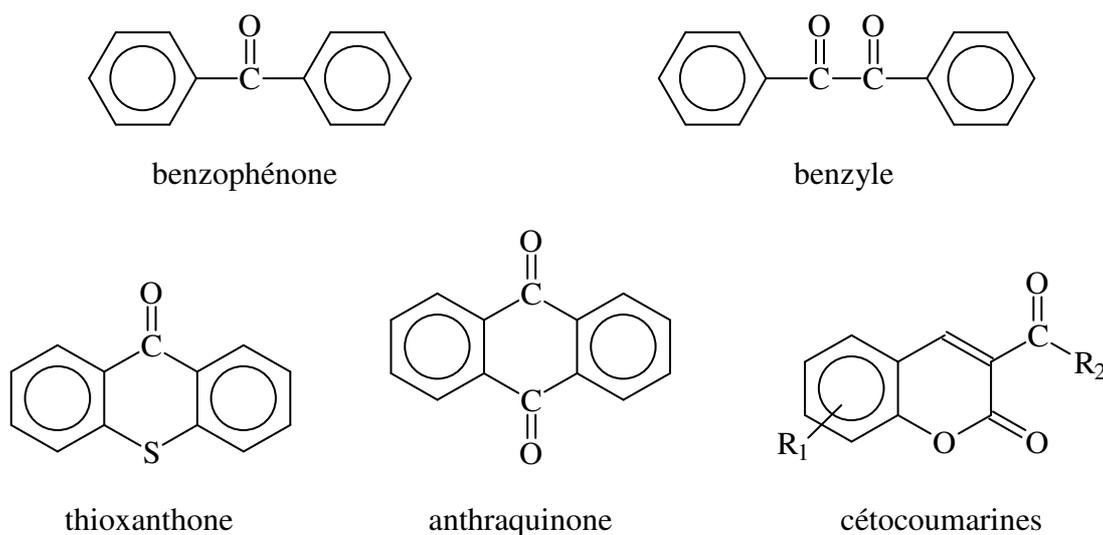


Figure III.4 : Principe d'activation de la benzophénone

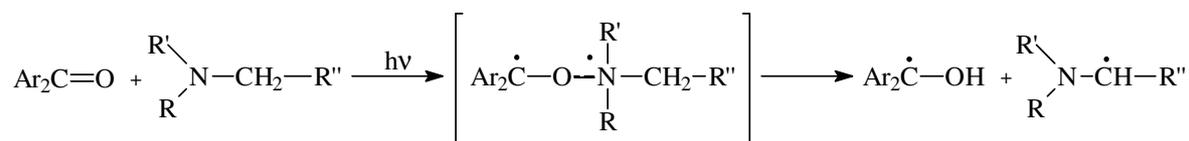
L'amorçage de la polymérisation se fait généralement par l'intermédiaire du radical alkyle, alors que le radical cétyle inactif disparaît par réaction de couplage.

Dans cette catégorie, on trouve une très large gamme de composés portant des groupements carbonyles. Parmi les composés les plus représentatifs de cette forme d'amorçage, on peut citer la benzophénone, le benzyle, la thioxanthone, l'antraquinone et les céto-coumarines.



Les donneurs d'hydrogène les plus souvent utilisés sont des composés porteurs d'hydrogène en α d'un oxygène (éther aliphatique), d'un azote (trialcylamine), d'un soufre (thioéther), ou directement attaché à un soufre (thiol)⁶¹.

Lorsque le donneur est une amine tertiaire, un électron du doublet de l'azote est transféré sur l'oxygène du carbonyle sous UV. L'exciplexe formé peut ensuite transférer un proton pour générer les radicaux cétyle et aminoalkyle :

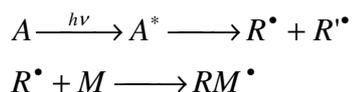


L'utilisation d'amine comme co-amorceur présente en outre l'avantage de réduire l'effet inhibiteur de l'oxygène sur ces polymérisations radicalaires. En effet, l'oxygène dissous dans le milieu est rapidement consommé par réaction avec les radicaux α -aminoalkyle selon un mécanisme de peroxydation en chaîne.

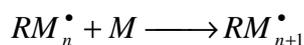
III.3.3. Mécanisme réactionnel

Les mécanismes de durcissement radicalaire sous rayonnement UV ont largement été étudiés. D'une manière générale, un processus de polymérisation radicalaire fait intervenir 3 étapes : l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison comme le montre le schéma suivant⁶² :

Amorçage :



Propagation :

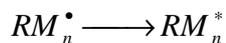


Transfert :

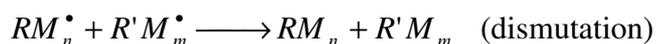


Terminaison :

- *Monomoléculaire* :



- *Bimoléculaire* :



Conclusion

Avec l'apparition de législations visant à réduire les émissions de solvant dans les systèmes de revêtements classiques, on a vu apparaître des revêtements poudre. Selon leur composition, certains de ces revêtements poudre peuvent servir à protéger des supports sensibles aux hautes températures : on peut notamment citer les revêtements poudre UV.

A ce jour, les revêtements poudre UV sont généralement à base de résines époxy acrylates, uréthane acrylates, polyéther acrylates, et/ou polyester acrylates. En effet, ces quatre grandes familles d'oligomères peuvent photoréticuler selon un processus radicalaire générant ainsi un réseau tridimensionnel.

Les polyamides poudres, qui sont déjà utilisés dans divers secteurs de l'industrie, ont été envisagés, dans cette étude, comme nouvelle base pour les revêtements poudre UV. En effet, les polyamides avec leurs performances en termes de dureté, solubilité, adhésion..., représenteraient une alternative innovante et intéressante par rapport à ce qui existe déjà. Néanmoins, afin de permettre leur application sur des revêtements sensibles aux hautes températures, ces polyamides devront posséder une faible température de fusion. Afin de compenser la perte de propriétés qui résultera de cette diminution de T_f , nous envisageons de réticuler les chaînes de polyamides par voie photochimique. En effet, par rapport aux procédés thermiques classiques, les techniques photochimiques permettent d'obtenir des revêtements en absence de solvants organiques et à des températures modérées.

Le choix du mode de réticulation radicalaire (largement utilisé jusqu'à présent dans l'industrie) ou cationique (en développement), des fonctions chimiques réactives et des caractéristiques recherchées pour le matériau final (T_g , dureté, flexibilité, densité de réticulation...) laissent une très grande liberté aux formateurs.

Références bibliographiques

- 1 : Hammerton D., Buysens K., André O., *Ultraviolet curable Powder coatings for Wood: An Ultimate Solution ?*, 37th International Wood Composite Materials Symposium, (2003)
- 2 : Hammerton D., *Powder coatings on wood- Latest Trends*, 39th International Wood Composites Symposium, Session III: Product Innovation, (April 6th 2005)
- 3 : Andrew T., Richard P., Eugene P., Gregory R., *Method for producing low/melting gloss appearance with UV curable powder coatings*, European Patent 1 129 788 A2, AN 01301007.9, (2001)
- 4 : Andrew T., Grant E., Michael L., *Ultraviolet radiation cured powder coatings for stained wood*, US Patent 0050136277 A1, AN 987113, (2005)
- 5 : Randoux T., Vandervorst D., Loutz J.M., Robijns G., *Identifying VOC in powder coatings*, European Coatings Journal, **11** (1995) 799-804
- 6 : Van den Branden S., *Survey of radiation-curable systems for wood coatings*, Surface Coatings International **Part A** Issue 2002/05
- 7 : Stowe R.W., *Key Factors in the UV Curing Process – The Relationship of Exposure Conditions and Measurement in UV Process Design and Process Control: Part I – Introduction*, Metal Finishing, (April 2002) 62-71
- 8 : Buysens K., Jacques K., *UV powder coatings for wood applications*, Eur. Coat. J., (2001) 22-29
- 9 : Biller K.M., MacFadden B.A., *Radiation curing of powder coatings on wood*, U.S. Patent 19981020, Ser. No. 369,471, (1998)
- 10 : Bocchi G.J., *Powder coatings : A global overview*, Eur. Coat. J., **10** (1993) 85-96
- 11 : Bolm H., Kaellvik A.M., Strid M., *Powder coating composition for coating surfaces of heat-sensitive substrates*, US Patent 0060115665 A1, Ser. No 001388, (2006)
- 12 : Crivello J.V., Yang, B., *Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of epoxidized elastomers*, J. Macro. Sci. Pure Appl. Chem., **A31(5)** (1994) 517-33
- 13 : Cazaux F., Coqueret X., Lignot B., Loucheux C., Rousseau P., Flat J.J., Leroux S., Verge C., *Epoxidized polybutadiene: a novel prepolymer for cationically UV-curable coatings*, Journal of Coatings Technology **66(838)** (1994) 27-34
- 14 : Decker C., Decker D., Nguyen T., Viet T., Le Xuan H., *Photo-initiated cationic polymerization of multifunctional systems*, Macromolecular Symposia (1996) 63-71

-
- 15 : Decker C., *Special Review. The use of UV Irradiation in polymerization*, Polymer International, **45(2)** (1998) 133-141
 - 16 : Crivello J.V., *The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators*, J. Polym. Sci.: Part A: Chem., **37** (1999) 4241-4254
 - 17 : Fouassier J.P., Burr D., Crivello J.V., *Photochemistry and photopolymerization activity of diaryliodonium salts*, J.M.S.-Pure Appl. Chem., **A31(6)** (1994) 677-701
 - 18 : Brock T., Groteklaes M., Mischke P., *Manuel de technologie des peintures et vernis*, éditions EUROCOL, (2000)
 - 19 : Laout J.C., *Protection et décoration par peinture*, Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux, **M1505** (1999) 1-36
 - 20 : Kittle K.J., Falcone M., *Powder coating process with electrostatically charged fluidised bed*, US 0 126 487 A1, (2004)
 - 21 : Boncza-Tomaszewski Z., Penczek P., *Tribo charging powder coatings*, Macromol. Symp., **187** (2002) 417-425
 - 22 : Scharf W., Rickert C., *Modified epoxy resins for triboelectric coating processes*, EP 1 391 490 A1, (2004)
 - 23 : McMahan D.H., Crowell E.P., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **51** (1974) 522
 - 24 : *Empol Dimer and Trimer Acids*, Emery Technical Bulletin, Cincinnati, Ohio, (1979)
 - 25 : Lucas P., *Elaboration de copolymères silicone-polyamide en vue de l'élaboration de matériaux à base de polysiloxane et de polyamide par voie de la mise en œuvre réactive*, Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier II, (2007)
 - 26 : Reimschuessel H.K., *Macromolecules Review*, J. Polym. Sci., **12** (1977) 65
 - 27 : Zimmerman J., *Polyamides*, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, **11** (1990) 315-380
 - 28 : Benson S.W., Shaw R., *Organic Peroxides*, Wiley-Interscience Ed., New York, 1970, Vol. I, Chap. II, p. 128
 - 29 : Guerin B., *Polyamides*, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites **A 3 360** (1994) 1-19
 - 30 : Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., (1953)
 - 31 : Williams I.G., *Flame retarded polyamides – development, types and applications*, Plastic and Rubber Processing and Applications, **4(3)** (1984) 239-246
 - 32 : Hochberg A., *Processings of SPE ANTEC*, Detroit, MI, (May 1996)

-
- 33 : Oldring P.K.T., *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints*, SITA Techn. Ed., London, (1991) 1-5
- 34 : Decker C., *Polymerisation sous rayonnement UV*, Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites, **AM 3 044** (2000) 1-15
- 35 : Labana S.S., Ed., *"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"*, **4** (1988) 361
- 36 : Abadie M.J.M., *European Coating J.*, **718** (1993) 518
- 37 : Ranby B., *Polymer Mater. Sci. Eng.*, **60** (1989) 36
- 38 : Randell D.R., Ed., *"Radiation Curing of Polymers"*, Roy. Soc. Chem., Londres, **64** (1987) 116
- 39 : Kinstle J.F., *ACS Symp. Ser.*, **417** (1990) 439
- 40 : André J.C., Vannes A.B., *Techniques d'utilisation des photons*, Electra, DOPEE 85 Ed., 1992
- 41 : Abdellah L., Boutevin B., Youssef B., *Eur. Polym. J.*, **27 (8)** (1991) 821
- 42 : Walsh W.K., Makati A., Bittencourt E., *J. Radiation Curing*, **10** (1978) 29
- 43 : Drake R., Egan D., *"Liquid nitrile elastomer - Modified oligomers for radiation"*, *Radcure Europe 85*, FC, (1985) 85-441
- 44 : Chang W.J., Shu W.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **36** (1988) 1889
- 45 : Abdellah L., Boutevin B., Youssef B., *Prog. Org. Chem.*, **23** (1994) 201
- 46 : Allen N.S., *Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties*, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **100** (1996) 101-107
- 47 : Morgan C.R., Ketley A.D., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16** (1978) 75
- 48 : Abadie M.J.M., *Séminaire Eur. COMETT*, Le Mans, Octobre 1996
- 49 : Segurola J., Allen N., Edge M., Parrondo A., Roberts I., *Photochemistry and photoinduced chemical crosslinking activity of several type II commercial photoinitiators in acrylated prepolymers*, *J. Photoch. Photobio. A*, **122** (1999) 115-125
- 50 : Segurola J., Allen N., Edge M., Roberts I., *Photochemistry and photoinduced chemical crosslinking activity of acrylated prepolymers by several type I far UV photoinitiators*, *Polymer Degradation and Stability*, **65** (1999) 153-160
- 51 : Jacobi M., Henne A., *Acylophosphine oxides : a new class of UV initiators*, *J. Rad. Cur.*, (1983) 16-22
- 52 : Rutsch W., Dietliker K., Leppard D., Köhler M., Misev L., Kolczak U., Rist G., *Recent developments in photoinitiators*, *Prog. Org. Coat.*, **27** (1996) 227-239

-
- 53 : Allen N.S., Salleh N.G., Edge M., Ley C., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., Catalina F., Green A., Navaratnam S., Parsons B.J., *Photophysical properties and photo-induced polymerization activity of novel 1-chloro-4-oxy/acyloxythioxanthone initiators*, *Polymer*, **40** (1999) 4181-4193
- 54 : Encinas M.V., Rufs A.M., Corrales T., Catalina F., Peinado C., Schmith K., Neumann M.G., Allen N.S., *The influence of the photophysics of 2-substituted thioxanthenes on their activity as photoinitiators*, *Polymer*, **43** (2002) 3909-3913
- 55 : Dietliker K., Rembold M., Rist G., Rutsch W., Sitek F., *Radcure Europe*, Technical Paper 3-37, SME Ed., Dearborn, MI, (1987)
- 56 : Desobry V., Dietliker K., Husler R., Misev L., Rembold M., Rist G., Rutsch W., *ACS Symp. Ser.*, **247** (1989)
- 57 : Jacobi M., Henne A., *J. Radiation Curing*, **13** (1) (1996) 18
- 58 : Rutsch W., Dietliker K., Hall R.G., EP 90810574.5, (1990)
- 59 : Kolczak U., Rist G., Dietliker K., Wirz J., *Reaction mechanism of monoacyl- and bisacylphosphine oxide photoinitiators studied by ^{31}P -, ^{13}C -, and ^1H -CIDNP and ESR*, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 6477-6489
- 60 : Lougnot D.J., Jacques P., Fouassier J.P., *J. Photochem.*, **19** (1982) 159
- 61 : Gorman A.A., Parekh C.T., Rodgers M.A., Smith P.G., *J. Photochem.*, **9** (1978) 11
- 62 : Champetier G., *Chimie Macromoléculaire*, Hermann Ed., Paris (1970)

CHAPITRE II :
SYNTHESE D'UN POLYAMIDE À EXTREMITES
INSATUREES ET DE FAIBLE T_f

Introduction

Le but de ce chapitre est de synthétiser une poudre polyamide possédant une température de fusion faible, typiquement inférieure à 110°C, et renfermant des insaturations ou éventuellement d'autres sites susceptibles de photopolymériser dans une étape ultérieure afin de posséder des caractéristiques similaires à celles des polyamides de masses molaires élevées. Dans le cahier des charges proposé par ARKEMA, il est demandé d'utiliser deux de leurs monomères : l'acide 11-aminoundécanoïque (A11) qui serait le monomère de base du polyamide synthétisé, et l'acide undécènoïque (AU) qui fournirait des doubles liaisons allyliques photopolymérisables.

Les homopolyamides à base d'A11 (PA11) ont généralement une température de fusion de l'ordre de 190°C¹.

Par conséquent, pour obtenir des polyamides à base d'A11 possédant une température de fusion de l'ordre de 110°C, deux voies sont possibles :

* synthétiser des polyamides de faible masse molaire, la masse molaire d'un polymère et sa température de fusion variant dans le même sens. Cependant, il faut noter que nous sommes limités à une masse molaire moyenne minimale de 7000 g/mol afin que le polyamide possède des propriétés physiques suffisantes pour conduire à une poudre.

* synthétiser des copolyamides. En effet, le désordre structural apporté par la présence d'autres monomères dans la chaîne macromoléculaire impliquera forcément une baisse de cristallinité, donc de température de fusion des copolymères.

Ces deux orientations feront l'objet des deux parties de ce chapitre.

I. Synthèse d'un polyamide 11 de faible \overline{Mn}

La synthèse d'un polyamide α,ω -insaturé peut être envisagée en une ou deux étapes. L'utilisation de l'acide undécénoïque (AU), qui n'apporte que des fonctions acide carboxylique, est compensée par celle d'une diamine, la 1,10-décanediamine (DCA).

La synthèse a donc été testée en une seule étape par mélange de l'ensemble des réactifs et en deux étapes par la synthèse d'un prépolymère intermédiaire insaturé possédant une extrémité acide, puis par allongement de chaîne par ajout de DCA. Les résultats ont montré que c'est cette deuxième voie qui permet un meilleur contrôle de la masse molaire et c'est cette seule voie qui sera décrite dans ce manuscrit.

I.1. Principe de la synthèse en deux étapes

I.1.1. Schéma réactionnel

La première étape consiste à polycondenser l'acide 11-aminoundécénoïque (A11) en présence de l'acide undécénoïque (AU) qui joue le rôle de limiteur de chaîne. Les quantités de chacun des réactifs sont calculées de telle sorte que l'on obtienne un prépolymère de $\overline{Mn}_{\text{théorique}} \approx 3500$ g/mol, limité à une extrémité par une double liaison allylique (schéma I.1).

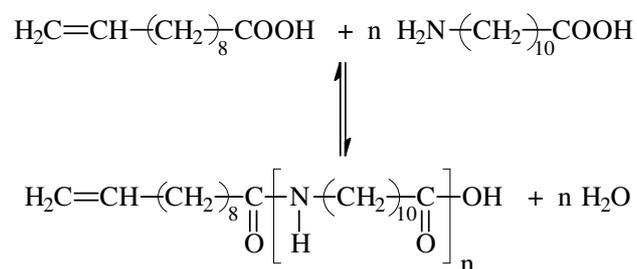


Schéma I.1 : Schéma réactionnel de la synthèse du prépolymère

Le prépolymère ainsi synthétisé est, dans une deuxième étape, condensé avec la 1,10-décanediamine (DCA). On obtient alors un polyamide 11 de \overline{Mn} de l'ordre de 7000 g/mol, limité aux deux extrémités par l'acide undécénoïque (schéma I.2).

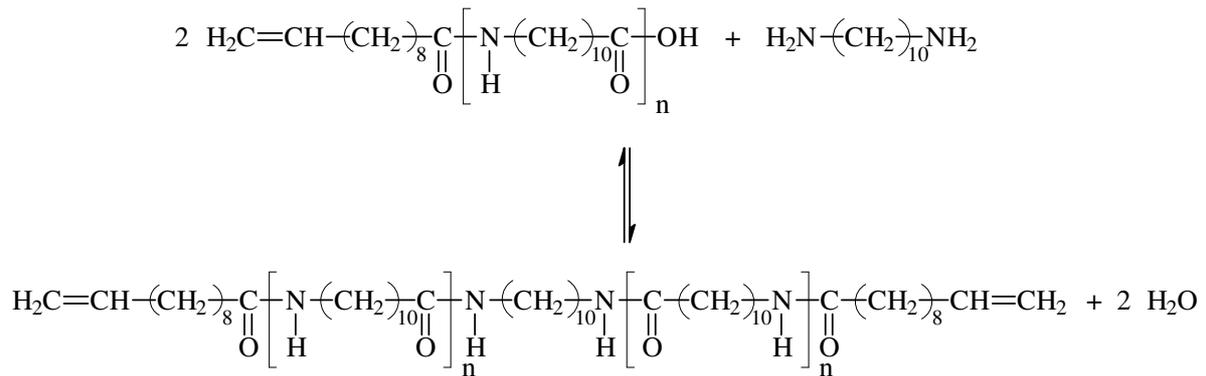


Schéma I.2 : Schéma réactionnel de la synthèse du polyamide 11 α, ω -insaturé

Le mode opératoire de la synthèse est décrit dans l'annexe I.

I.1.2. Quantité de réactifs

I.1.2.1. Détermination de la quantité de limiteur de chaîne (AU)

Compte tenu de la masse molaire des réactifs :

$$M_o = 201,3 \text{ g/mol pour A11 et } M_o = 184,3 \text{ g/mol pour AU,}$$

et en considérant la réaction comme quantitative ($p = 1$), une \overline{M}_n de 3500 g/mol du prépolymère issu de la première étape correspond à environ 19 motifs. Soit,

$$\frac{n_{\text{AU}}^o}{n_{\text{A11}}^o} = \frac{1}{18}$$

avec n_{A11}^o = nombre de moles initial d'A11

n_{AU}^o = nombre de moles initial d'AU

où

$$\frac{m_{\text{AU}}^o}{m_{\text{A11}}^o} = \frac{1}{18} * \frac{201,3}{184,3} \approx 0,06 \text{ soit environ } 6\% \text{ en masse}$$

I.1.2.2. Détermination de la quantité de diamine (DCA)

Le nombre de moles de 1,10-décanediamine (DCA) à introduire dans le réacteur est fonction du nombre de moles du prépolyamide issu de la première étape et se calcule de la manière suivante :

$$n_{\text{DCA}} = \frac{n_{\text{prépolyamide}}}{2} = \frac{m_{\text{prépolyamide}}}{2 * Mn_{\text{prépolyamide}}} \quad (\text{eqI.1})$$

Remarque : Pendant la réaction de polycondensation, on ne peut empêcher la perte d'une partie de la diamine à cause de sa volatilité. Une analyse RMN des fonctions COOH restantes dans le milieu réactionnel a permis d'estimer cette perte à 10% ; nous avons donc par la suite utilisé un excès de 10% en masse de diamine par rapport à la théorie.

I.2. Caractérisation par RMN ^1H

I.2.1. Dérivation ou modification chimique des polyamides

Les polyamides ne sont pas solubles tels quels dans les solvants usuels de RMN (chloroforme deutéré, eau deutérée, dichlorométhane deutéré...). Il est donc nécessaire de procéder à une modification chimique du polyamide préalablement à l'analyse par RMN. Le principe de la modification des polyamides consiste à rompre les liaisons hydrogène interchaînes en faisant réagir les fonctions amide de la chaîne avec de l'anhydride trifluoroacétique ATFA (schéma I.4). Pelisson² préconise une quantité importante d'ATFA afin d'obtenir un taux de modification quantitatif.

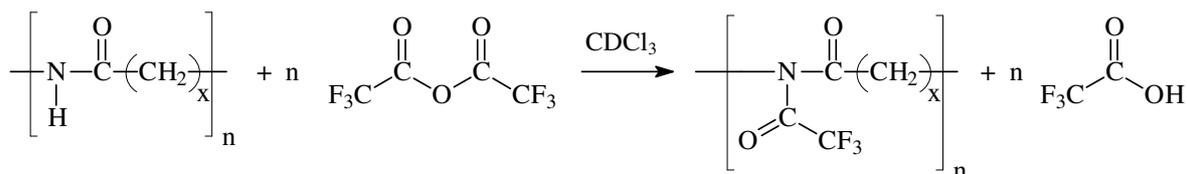


Schéma I.3 : Réaction de trifluoroacétylation d'un polyamide en vue d'une analyse par RMN

Cette modification (appelée aussi dérivation) par l'ATFA permet également de séparer les pics de RMN de certains groupements chimiques souvent confondus ou très proches.

La réaction est réalisée directement dans le tube RMN, l'ATFA et l'acide trifluoroacétique formé ne perturbant pas le spectre.

Pour une même synthèse, nous avons analysé trois échantillons différents afin de vérifier l'homogénéité du produit. Dans un tube RMN, on introduit environ 12 mg de polymère auxquels on ajoute environ 0,3 mL d'ATFA pour la dérivation, puis 0,8 mL de chloroforme deutéré $CDCl_3$. Les échantillons sont analysés à l'aide d'un appareil Bruker de 300 MHz (annexe II) au minimum 3 heures après leur préparation.

I.2.2. Caractérisation du prépolymère

I.2.2.1. Exploitation du spectre RMN 1H

La figure I.1 représente un spectre RMN 1H d'un prépolyamide issu de la première étape de la synthèse.

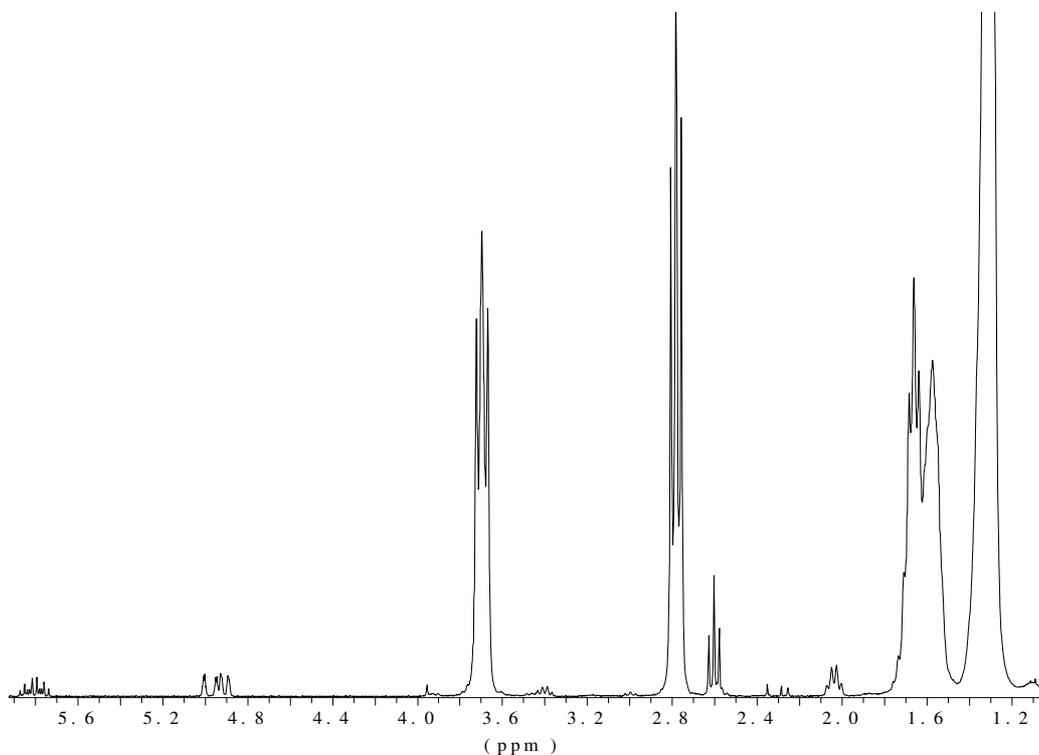


Figure I.1 : Spectre RMN 1H d'un polyamide issu de la 1^{ère} étape de la synthèse

Les groupements chimiques identifiés sur ce spectre ainsi que leurs déplacements chimiques respectifs sont répertoriés dans le tableau I.1. Les intégrations des pics ont alors été déterminées en choisissant de donner la valeur référence de 1 au pic caractéristique du **CH** de la double liaison à 5,82 ppm.

Groupement	δ (ppm)
-CH₂-	1,2 – 1,8
-CH₂-CH=CH₂	2,02
-CH₂COOH dérivé	2,60
-CH₂CONH- dérivé	2,78
-CH₂NH₂ dérivé	3,39
-CH₂NHCO- dérivé	3,69
-CH₂=	4,94
-CH=	5,82
-NH₂ dérivé une fois	6,15 (non visible)

Tableau I.1 : Déplacements chimiques des groupements

I.2.2.2. Calcul de \overline{Mn}

La formule générale de calcul de la masse molaire moyenne en nombre \overline{Mn} d'un polymère est la suivante :

$$\overline{Mn} = \frac{\text{Masse totale}}{\text{Nombre de chaînes}} = \frac{\sum \frac{\text{Int}_i}{\text{Nombre de H de } i} \times M_i}{\frac{1}{2} (\text{Nombre d'extrémités de chaîne du polymère})}$$

- i étant le groupement considéré (CH₂, CH₂CO₂H, CH₂NH₂, CH₂NHCO ou CH₂CONH, -CH₂-CH=CH₂)

- Int _{i} étant la valeur de l'intégration du pic RMN ¹H du groupement i considéré

- M _{i} étant la masse molaire du groupement i considéré.

Dans le cas des prépolyamides limités par l'acide undécénoïque, la formule à appliquer est la suivante :

$$\overline{Mn} = \frac{\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=\text{CHCH}_2} * 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2=} * 14}{2} + \text{Int}_{\text{CH}=} * 13 + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2} * 14}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}} * 59}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2 \text{ en } \alpha \text{ de CONH}} * 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NHCO}} * 57}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2} * 30}{2}}{\frac{1}{2} \left(\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2}}{2} \right)} \quad (\text{eqI.2})$$

Remarque : les groupements CH_2 en α de CONH et CH_2 en α de NHCO ayant la même intégration, on peut inclure le groupement CONH ou NHCO dans l'une ou l'autre des intégrations de ces groupements méthylènes.

1.2.2.3. Résultats

Les conditions expérimentales et les résultats de la caractérisation par RMN ^1H sont présentés dans le tableau I.2, où :

* $\overline{Mn}_{\text{théor}}$ est la masse molaire moyenne en nombre théoriquement attendue compte tenu du nombre de moles de monomères introduit dans le réacteur

* $\overline{Mn}'_{\text{exp}}$ est la masse molaire moyenne en nombre expérimentale du prépolymère déterminée à partir des valeurs d'intégrations des pics de RMN ^1H .

Nom	Prépo 1	Prépo 2	Prépo 3
Masse d'AU m_1 (g)	1,34	1,47	1,49
Masse d'A11 m_2 (g)	26,44	29,05	29,44
T° du bain d'huile (°C)	220	220	220
Durée de la réaction (h)	1h30	2h30	2h30
$\overline{Mn}'_{\text{exp}}$ (g/mol)	3150	3715	3690
$\overline{Mn}_{\text{théor}}$ (g/mol)	3506	3511	3510

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques des prépolyamides synthétisés

Nous avons réalisé trois synthèses de prépolymères à la température de 220°C préconisée par la littérature³⁻⁵. Nous avons essentiellement voulu comparer l'impact de la durée de la synthèse.

Malgré l'incertitude sur la mesure expérimentale des masses molaires, il est notable qu'un temps de réaction de 1h30 est insuffisant, alors qu'après 2h30, l'avancement de la réaction est quantitatif.

Les conditions expérimentales retenues pour la synthèse d'un prépolyamide à base d'A11 seront donc une température du bain d'huile de 220°C et une durée de synthèse de 2h30, le mélange réactionnel étant sous balayage d'azote.

I.2.2.4. Synthèse et caractérisation des polymères α, ω -insaturés

Les mêmes conditions opératoires que précédemment (2h30 à 220°C) ont été appliquées pour la deuxième étape. La réaction a été suivie par RMN ^1H et on observe la disparition du pic correspondant aux groupements $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ du prépolymère.

Le calcul de la masse molaire moyenne théorique $\overline{Mn}_{\text{théor}}$ du polyamide obtenu à l'issue de la deuxième étape s'effectue par la formule suivante :

$$\overline{Mn}_{\text{théor}} = \overline{Mn}'_{\text{exp}} * 2 + M_{\text{DCA}} - 2M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{eqI.3})$$

L'exploitation du spectre RMN ^1H et l'utilisation de la formule établie précédemment dans le paragraphe I.2.2.2 permettent de déterminer la masse molaire moyenne en nombre expérimentale $\overline{Mn}'_{\text{exp}}$ du polyamide synthétisé (tableau I.3).

Nom	$\overline{Mn}'_{\text{exp}}$ (g/mol)	$\overline{Mn}_{\text{théor}}$ (g/mol)
Polyamide 2	7340	7600
Polyamide 3	7470	7560

Tableau I.3 : Masse molaire des polyamides synthétisés

Les masses molaires expérimentales sont proches de celles attendues en accord avec l'absence de pics caractéristiques des CH_2NH_2 ou $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ sur les spectres RMN ^1H .

I.3. Détermination de la T_f du polyamide synthétisé

Les différents polyamides ont été analysés par DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur un appareil Perkin Elmer DSC7 avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (annexe II).

Les prépo **2** et **3** ainsi que les polyamides **2** et **3** présentent les mêmes thermogrammes.

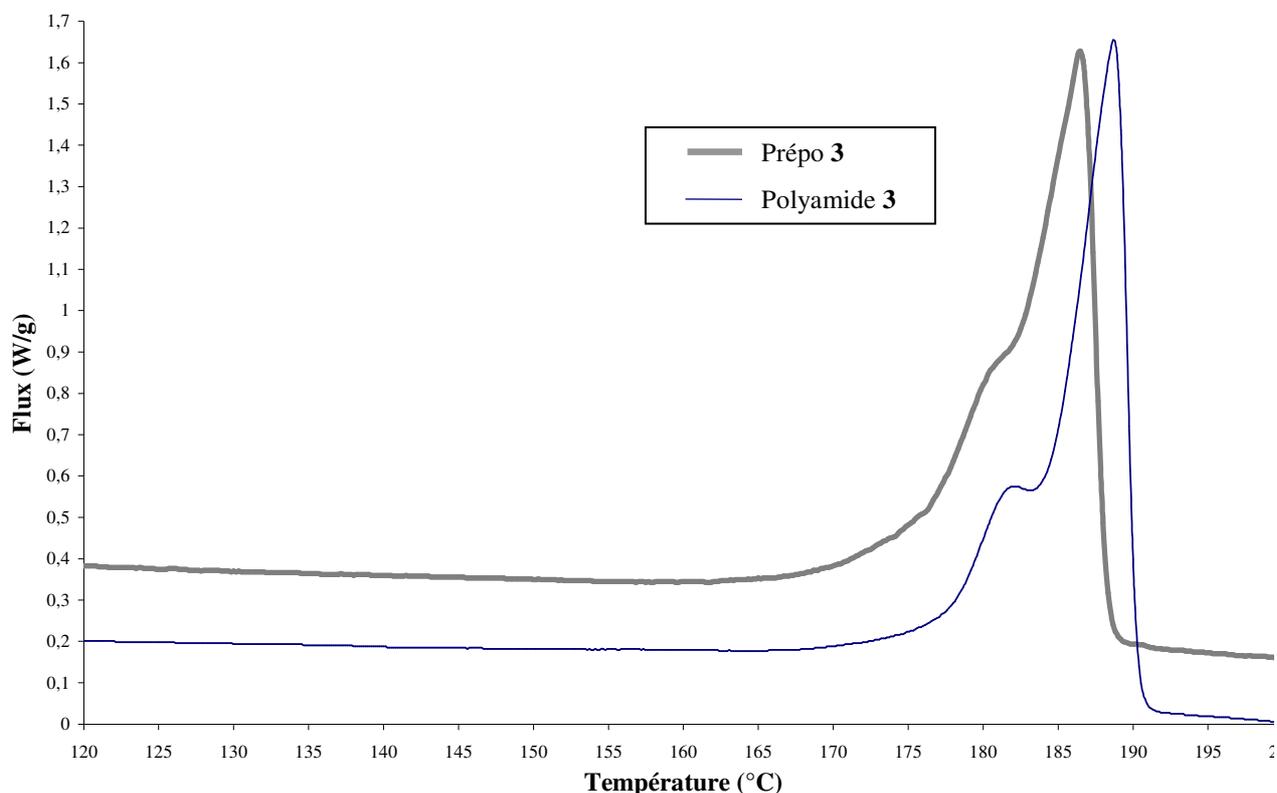


Figure I.2 : Thermogrammes DSC des prépo **3** et polyamide **3**

Tout d'abord, nous constatons que le prépolyamide et le polyamide ont une température de fusion très proche, et voisine de celle des polyamides 11 de masse molaire élevée qui est de l'ordre de 190°C ^{1,6-9}. La variation de masse molaire n'a que peu d'influence sur la température de fusion.

Les thermogrammes présentés sur la figure I.2 montrent, par ailleurs, l'existence d'un épaulement aux environs de 180°C. D'après Pennings et al¹⁰, cet épaulement pourrait correspondre à des impuretés présentes dans l'A11 donc dans le polyamide, ou encore à la fusion de domaines amorphes qui ont cristallisé durant la montée en température. De leur côté, Chen et al¹¹ ont attribué cette allure à l'existence de deux structures cristallines différentes caractérisées par deux températures de fusion voisines.

I.4. Conclusion

La diminution de la masse molaire ne répond donc pas à nos objectifs. En effet, la température de fusion reste de l'ordre de 190°C pour un polymère de $\overline{M_n} = 7000$ g/mol.

Nous avons donc orienté notre étude vers l'autre voie : la synthèse de copolyamides.

II. Synthèse de copolyamides de faible température de fusion

Comme indiqué par Kudryavtsev et al¹², la température de fusion d'un copolyamide thermoplastique peut être baissée en augmentant les irrégularités structurales de chaque monomère, irrégularités qui diminuent les interactions entre chaînes en limitant les liaisons hydrogène. Ainsi, comparé à un PA11, la distribution aléatoire des différents motifs monomères sur la chaîne macromoléculaire d'un copolyamide a pour conséquence de diminuer la cristallinité du polyamide et donc de faire baisser sa température de fusion¹³.

II.1. Choix des monomères

Nous nous sommes astreints à réaliser des copolymérisations avec un nombre de monomères de type aminoacide limité à 2 ou 3 maximum.

Le tableau II.1 donne quelques caractéristiques des monomères sélectionnés pour la synthèse des copolyamides.

L'acide 11-aminoundécanoïque (A11) est le monomère préconisé par le cahier des charges et sera toujours présent dans les copolyamides synthétisés.

Nom	Formule semi-développée	M_o (g/mol)	T_f (°C)
Acide 11-aminoundécanoïque (A11)	$H_2N-(CH_2)_{10}-CO_2H$	201,3	192
Acide 6-aminocaproïque (A6)	$H_2N-(CH_2)_5-CO_2H$	132,2	212
Acide 12-aminododécanoïque (A12)	$H_2N-(CH_2)_{11}-CO_2H$	215,3	187
Acide undécènoïque (AU)	$H_2C=CH-(CH_2)_8-CO_2H$	184,3	25
Acide maléique (AM)	$HO_2C-CH=CH-CO_2H$	116,1	131
Hexaméthylènediamine (HMDA)	$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	116,2	40
1,10-décanediamine (DCA)	$H_2N-(CH_2)_{10}-NH_2$	172,2	62

Tableau II.1 : Réactifs utilisés lors de la synthèse des copolyamides

L'acide 6-aminocaproïque (A6) a été choisi car son coût est relativement faible.

L'acide 12-aminododécanoïque (A12) permet de créer un désordre structural en conservant sensiblement constante la proportion de fonctions amide.

L'acide maléique (AM) a été choisi pour son insaturation qui pourrait être intéressante lors de l'étape de réticulation sous UV. L'hexaméthylènediamine (HMDA) a été associée à ce diacide pour apporter les fonctions amine, l'ensemble de ces deux monomères constituant un motif de masse molaire voisine de celle d'un motif A11.

L'acide undécènoïque (AU) est toujours le limiteur de chaîne, et la DCA, l'agent de couplage des prépolymères.

La quantité de chaque monomère a été calculée en fonction du nombre de motifs souhaité sur la chaîne macromoléculaire finale de masse molaire moyenne 7000 g/mol.

Nous avons ainsi réalisé quatre types de copolyamides à partir de compositions de milieu réactionnel différentes, en utilisant les mêmes conditions opératoires de température, de durée de réaction, d'agitation et de balayage d'azote que lors de la synthèse des polyamides 11 de la partie précédente.

II.2. Caractérisation des copolyamides synthétisés

Pour chaque mélange réactionnel, le calcul de la masse molaire moyenne $\overline{Mn}_{\text{théor}}$ théorique est effectué à partir des masses des réactifs en supposant un degré d'avancement égal à 1.

La masse molaire moyenne $\overline{Mn}'_{\text{exp}}$ a été déterminée expérimentalement à partir des spectres RMN ^1H selon l'équation (**eqI.2**).

L'étude précédente nous ayant montré la faible influence de la masse molaire du polyamide sur sa T_f , nous avons directement analysé par DSC les copolyamides synthétisés à l'issue de la première étape avant de poursuivre, éventuellement, par la deuxième étape de réaction avec la diamine.

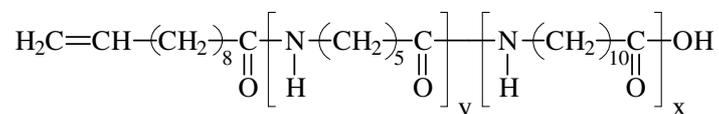
L'analyse DSC a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. La T_f a été déterminée au sommet du pic de fusion.

II.3. Résultats

Remarque : Dans ce qui suit, l'écriture des formules chimiques des (pré)copolyamides synthétisés n'a pour but que de rendre compte de la composition globale mais ne représente en aucun cas la structure des copolyamides obtenus.

II.3.1. Synthèse de copolyamides 6/11 limités AU (précopo A)

Nous avons envisagé ici de synthétiser, lors de la première étape, un précopolyamide du type :



Le tableau II.2 liste, pour chacune des synthèses réalisées, le nombre de motifs souhaité sur la chaîne macromoléculaire et la masse de chaque monomère introduit dans le mélange réactionnel.

Nom	précopo A ₁	précopo A ₂	précopo A ₃	précopo A ₄
Nombre de motifs x d'A11	15	14	11	8
Nombre de motifs y d'A6	5	7	11	16
Masse d'A11 (g)	29,22	18,63	20,34	11,49
Masse d'A6 (g)	6,35	6,07	13,25	14,98
Masse d'AU (g)	1,80	1,25	1,70	1,34

Tableau II.2 : Récapitulatif de toutes les synthèses de précopolyamides A_i réalisées

Le tableau II.3 présente les résultats obtenus par analyse RMN ¹H et DSC des précopolyamides.

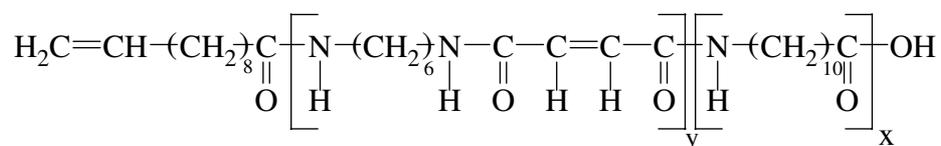
Nom	$\overline{Mn}'_{\text{exp}}$ (g/mol)	$\overline{Mn}_{\text{théor}}$ (g/mol)	T_f (°C)
précopo A₁	3330	3370	172
précopo A₂	3300	3470	155
précopo A₃	3650	3440	134
précopo A₄	3300	3407	152

Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques des précopolyamides synthétisés

Bien que la température de fusion diminue avec la proportion d'A11, celle-ci reste trop élevée, d'autant plus qu'une proportion plus importante en A6 conduira à la T_f du PA6 (220°C^1). Nous avons donc abandonné cette formulation.

II.3.2. Synthèse de copolyamides 11/HMDA-AM limités AU (précopo B)

Le copolyamide obtenu à l'issue de la première étape de synthèse peut être schématisé de la façon suivante :



Le tableau II.4 liste, pour chacune des synthèses réalisées, le nombre de motifs souhaité sur la chaîne macromoléculaire et la masse de chaque monomère introduit dans le mélange réactionnel.

Nom	précopo B ₁	précopo B ₂	précopo B ₃
Nombre de motifs x d'A11	17	16	14
Nombre de motifs y d'HMDA-AM	1	2	4
Masse d'A11 (g)	18,87	20,38	23,38
Masse d'AM (g)	0,64	1,47	3,63
Masse d'HMDA (g)	0,64	1,47	3,64
Masse d'AU (g)	1,02	1,18	1,55

Tableau II.4 : Récapitulatif de toutes les synthèses de copolyamides B_i réalisées

Le tableau II.5 présente les résultats obtenus par analyses RMN ^1H et DSC des précopolyamides.

La synthèse du précopo B₁ renfermant un motif HMDA-AM par chaîne a permis l'obtention d'un prépolymère présentant une température de fusion de 176°C , toujours trop élevée.

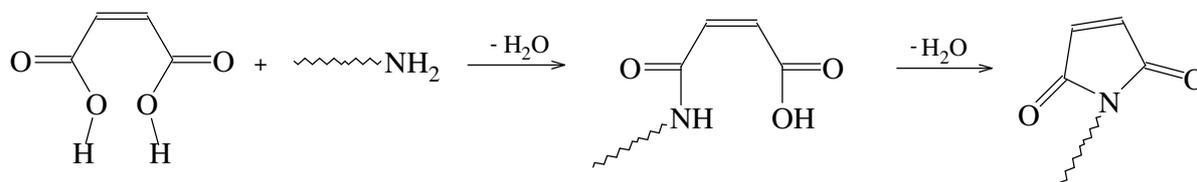
Nom	\overline{Mn}'_{exp} (g/mol)	$\overline{Mn}_{théor}$ (g/mol)	T_f (°C)
précopo B ₁	3470	3480	176
précopo B ₂	Non déterminée	3450	Non déterminé
précopo B ₃	Non déterminée	3430	Non déterminé

Tableau II.5 : Caractéristiques physico-chimiques des précopolyamides synthétisés

Lorsque le taux d'insaturations par chaîne augmente (précopolyamides B₂ et B₃), nous avons constaté que le mélange réactionnel ne restait pas fluide et formait une pâte très visqueuse. Cette augmentation de la viscosité du mélange au point de causer un fort ralentissement de l'agitation nous a obligé à arrêter la synthèse avant les 2h30 prévues.

Selon la littérature, la présence d'AM engendre des réactions secondaires de formation de cycles imide entre l'acide maléïque et les fonctions amine et amide selon les schémas II.1 (a) et (b)¹⁴.

(a) réaction de l'acide maléïque avec les fonctions amine



(b) réaction de l'acide maléïque avec les fonctions amide

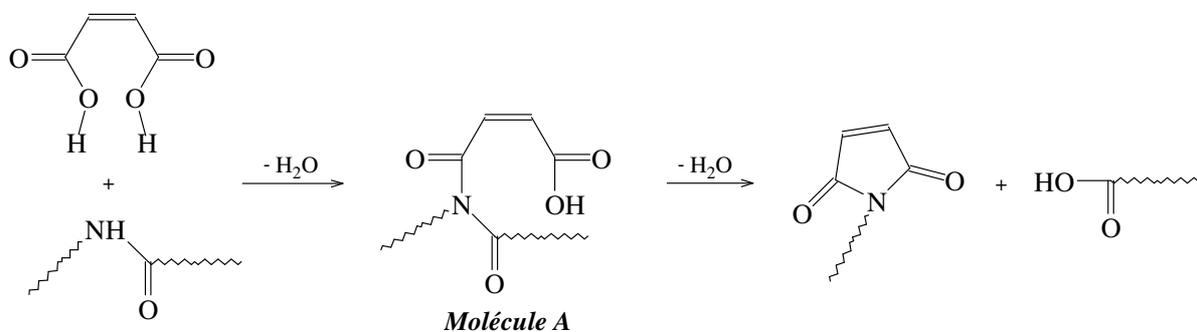


Schéma II.1 : Réactions secondaires entre l'acide maléïque et des fonctions amine et amide

D'après Maréchal et al¹⁵, la réaction entre l'acide maléique et l'amine est beaucoup plus rapide que celle entre l'acide maléique et l'amide, et ce même en présence d'une forte concentration des groupements amide par rapport aux groupements amine.

Dans notre cas, l'acide maléique se trouvant dès le début de la synthèse en présence d'un excès d'amine, la réaction (a) serait favorisée. L'existence des cycles imide serait alors responsable de la couleur brune du produit final du fait de leur absorption dans le visible.

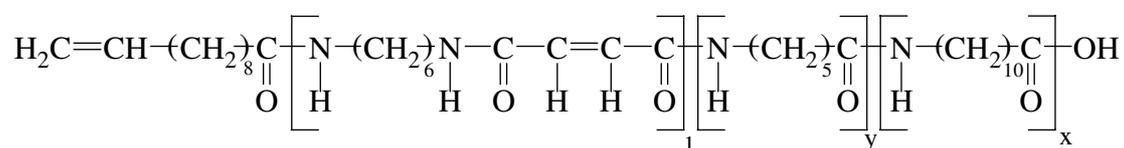
Par ailleurs, pour expliquer l'augmentation de viscosité lorsque la concentration en AM augmente, nous pouvons envisager l'existence de réactions secondaires d'addition de Michaël¹⁶, c'est-à-dire une attaque nucléophile d'une fonction amine sur une double liaison, réactions qui entraînent un branchement et/ou une réticulation entre chaînes de copolyamide.

Pour limiter ces réactions secondaires, nous nous sommes orientés vers une autre formulation.

II.3.3. Synthèse de copolyamides 11/6/HMDA-AM limités AU (précopo C)

La synthèse d'un polyamide avec un seul motif du couple HMDA-AM sur la chaîne macromoléculaire ayant été possible, nous avons décidé de synthétiser un autre type de copolyamide ne renfermant qu'un motif HMDA-AM dont l'intérêt est d'apporter des insaturations dans la chaîne macromoléculaire.

La formule générale du précopolyamide synthétisé ici est :



Le tableau II.6 liste, pour chacune des synthèses réalisées, le nombre de motifs souhaité sur la chaîne macromoléculaire et la masse de chaque monomère introduit dans le mélange réactionnel.

Nom	précopo C ₁	précopo C ₂	précopo C ₃	précopo C ₄
Nombre de motifs x d'A11	16	15	14	12
Nombre de motifs y d'A6	1	3	5	8
Nombre de motifs d'HMDA-AM	1	1	1	1
Masse d'A11 (g)	22,01	18,31	19,53	13,68
Masse d'A6 (g)	0,9	2,39	4,55	5,94
Masse d'AM (g)	0,79	0,71	0,81	0,66
Masse d'HMDA (g)	0,8	0,71	0,81	0,66
Masse d'AU (g)	1,24	1,12	1,3	1,06

Tableau II.6 : Récapitulatif de toutes les synthèses de copolyamides C_i réalisées

Le tableau II.7 présente les résultats obtenus par analyses RMN ¹H et DSC des précopolyamides.

Nom	\overline{Mn}'_{exp} (g/mol)	$\overline{Mn}_{théor}$ (g/mol)	T_f (°C)
précopo C ₁	3740	3517	173
précopo C ₂	3750	3458	160
précopo C ₃	4400	3450	149
précopo C ₄	4370	3429	137

Tableau II.7 : Caractéristiques physico-chimiques des précopolyamides synthétisés

Les précopo C₃ et C₄ présentent un allongement de chaîne, qui peut être attribuable à la réticulation entre chaînes de précopolyamide, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent.

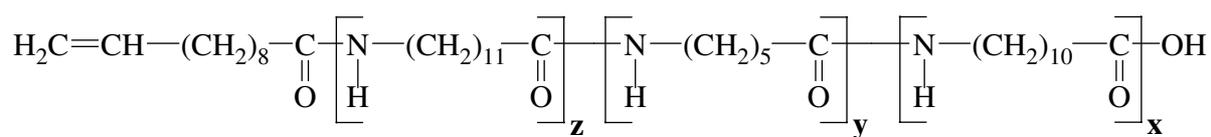
D'après le tableau II.7, l'augmentation de la proportion de monomère A6 dans le milieu réactionnel engendre, d'une part, une hausse de la proportion de fonctions amide, favorisant les réactions de branchement, comme évoqué précédemment, et d'autre part, un désordre avec pour conséquence la baisse de la température de fusion.

Par conséquent, bien que l'augmentation de la proportion de monomère A6 permette de diminuer la température fusion du précopolyamide, celle-ci reste encore trop élevée. Une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel est observée et les réactions de branchement sont encore favorisées. La structure comme la synthèse ne sont plus réellement contrôlées. Cette voie a donc été abandonnée.

II.3.4. Synthèse de copolyamides 6/11/12 limités AU (précopo D)

Dans cette dernière série d'essai, nous avons substitué une partie de l'A11 par l'A12 qui permet de créer un désordre structural en conservant sensiblement constante la proportion de fonctions amide.

La chaîne macromoléculaire obtenue après la première étape de la synthèse aura la formule générale suivante :



Le tableau II.8 liste, pour chacune des synthèses réalisées, le nombre de motifs souhaité sur la chaîne macromoléculaire et la masse de chaque monomère introduit dans le mélange réactionnel.

Nom	précopo D ₁	précopo D ₂	précopo D ₃	précopo D ₄
Nombre de motifs x d'A11	6	6	5	6
Nombre de motifs y d'A6	5	8	10	10
Nombre de motifs z d'A12	5	5	6	6
Masse d'A11 (g)	7,88	7,75	6,94	20,07
Masse d'A6 (g)	4,40	6,64	8,09	21,80
Masse d'A12 (g)	7,23	6,64	8,09	21,47
Masse d'AU (g)	1,14	1,12	1,71	3,14

Tableau II.8 : Récapitulatif de toutes les synthèses de copolyamides D_i réalisées

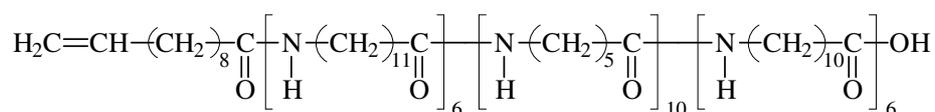
Le tableau II.9 présente les résultats obtenus par analyses RMN ^1H et DSC des précopolyamides.

Nom	$\overline{Mn}'_{\text{exp}}$ (g/mol)	$\overline{Mn}_{\text{théor}}$ (g/mol)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)
précopo D ₁	2830	2815	122
précopo D ₂	3170	3154	110
précopo D ₃	3500	3441	107
précopo D ₄	3600	3510	107

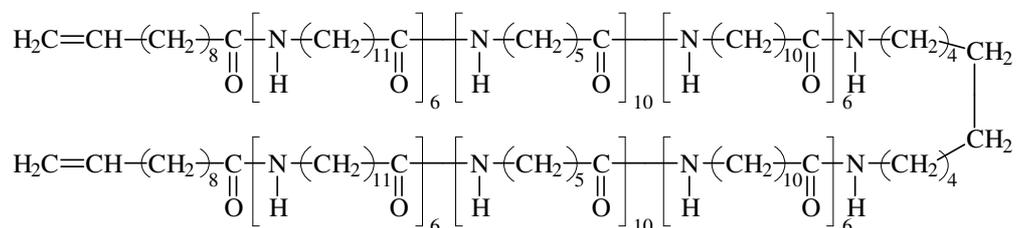
Tableau II.9 : Caractéristiques physico-chimiques des précopolyamides synthétisés

Les précopolyamides D₂, D₃ et D₄ sont particulièrement intéressants puisqu'ils possèdent une T_f inférieure ou égale à 110°C et contiennent environ 30% d'A11.

Nous avons décidé de poursuivre la synthèse avec le précopolyamide de type D₄ suivant :



Après la deuxième étape réalisée sur le précopolyamide de type D₄, nous obtenons, avec un rendement quantitatif, un copolyamide dont le spectre RMN ^1H est donné en figure II.1. et que l'on peut schématiquement représenter par la formule suivante :



Ce copolyamide est caractérisé par une \overline{Mn} de 7250 g/mol et une T_f de 107°C .

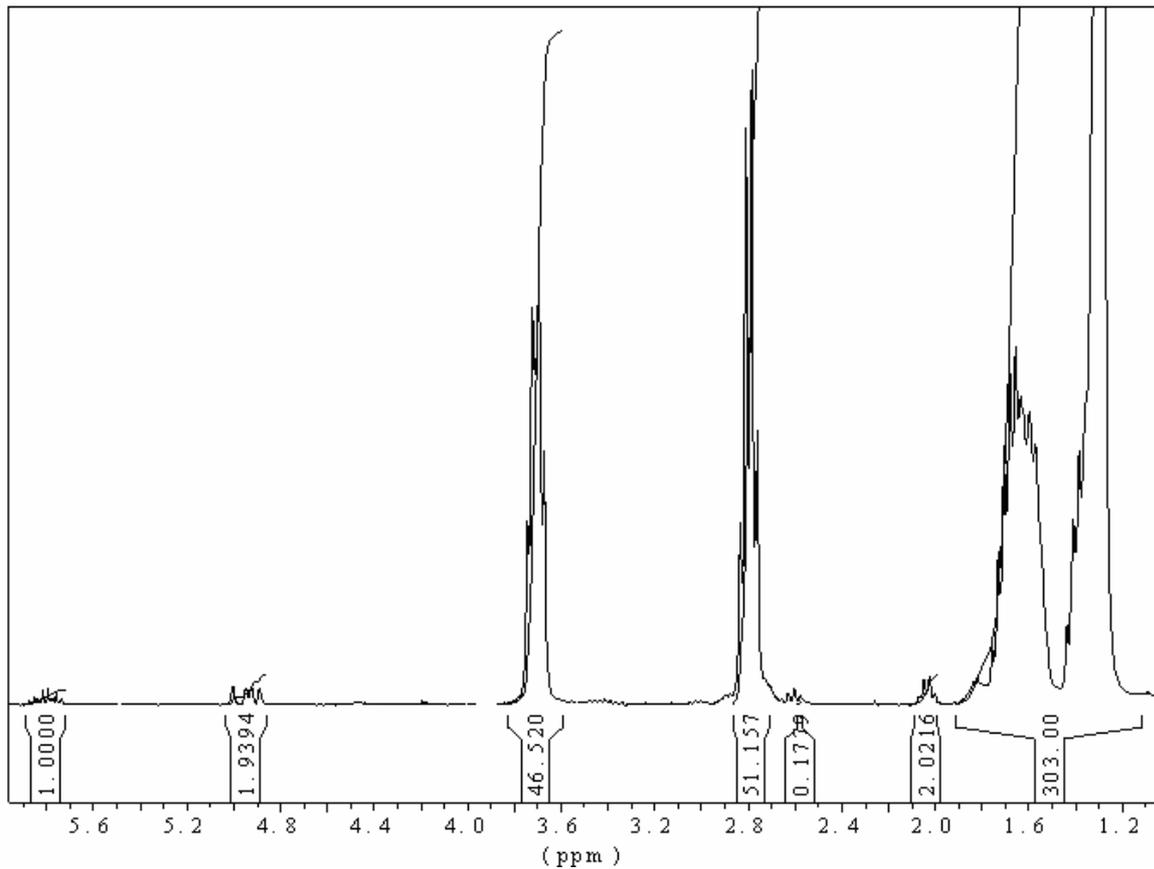


Figure II.1 : Spectre RMN ^1H du copolyamide 6/11/12 α,ω -insaturé

II.4. Conclusion

Nous avons synthétisé différents copolyamides possédant des \overline{M}_n très proches. On constate que les températures de fusion sont très sensibles à la nature des réactifs initiaux et à leurs proportions dans la chaîne macromoléculaire.

La réalisation de plusieurs synthèses différentes a permis d'obtenir un copolyamide PA6/11/12 α,ω -insaturé, dont la \overline{M}_n est égale à 7250 g/mol et, surtout, dont la T_f est de 107°C.

C'est ce copolyamide qui sera utilisé dans la suite de cette étude.

III. Caractérisation du copolyamide 6/11/12 α,ω -insaturé (D₄)

III.1. Détermination du taux de cristallinité du copolyamide

III.1.1. Mode opératoire

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Siemens D5000 (annexe II). Les échantillons sont sous forme de poudre lors de l'analyse et les résultats sont traités grâce au logiciel XCH Exchange et Peak Fit (V.4.0).

III.1.2. Résultats

L'étude par diffraction des rayons X du copolyamide synthétisé nous a permis de caractériser la semi-cristallinité de ce matériau.

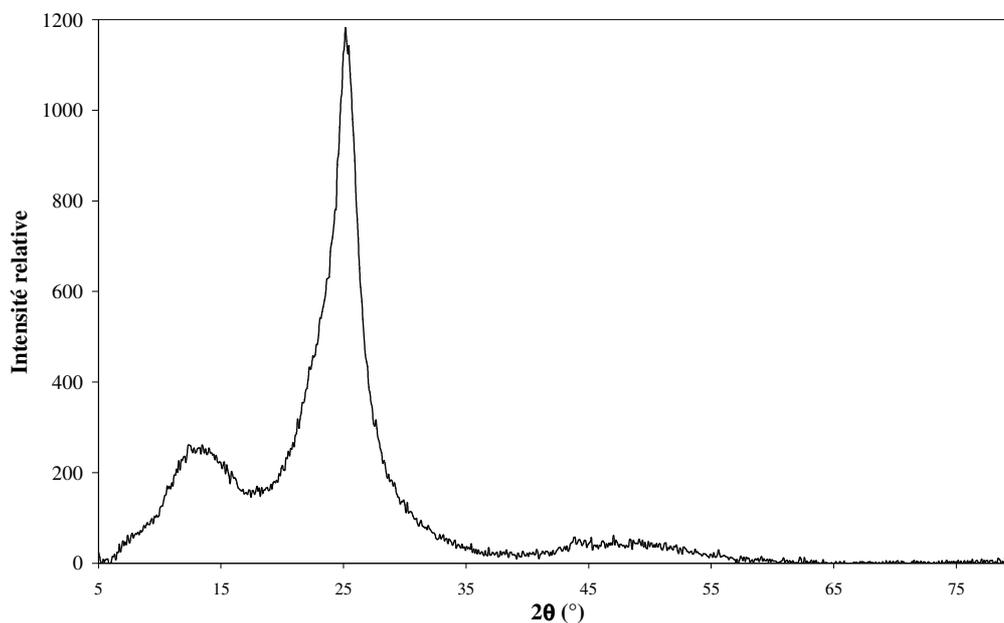


Figure III.1 : Spectre de diffraction des rayons X du copolyamide D₄

Sur le spectre présenté figure III.1, nous observons la présence d'une bande de diffraction intense à $2\theta = 25,2^\circ$ caractéristique de la cristallinité du copolyamide. Par contre, nous remarquons aussi des raies larges à $13,5^\circ$, au pied de la bande intense à $25,2^\circ$, et à $48,5^\circ$. Ces bandes correspondent aux zones amorphes du copolyamide.

La valeur estimée du taux de cristallinité de ce copolyamide est de 17%. Ce taux de cristallinité est très en-dessous de celui des PA 6 qui est de l'ordre de 40 à 50%¹. Par contre, bien que toujours inférieur, le taux de cristallinité du copolyamide synthétisé est plus proche de ceux des PA 11 et PA 12 qui est de l'ordre de 20 à 30%¹.

III.2. Détermination des T_f , ΔH_f et ΔH_c du copolyamide D₄

III.2.1. Mode opératoire

Nous avons déterminé la température de fusion T_f , l'enthalpie de fusion ΔH_f et l'enthalpie de recristallisation ΔH_c du copolyamide synthétisé par analyse DSC sous atmosphère inerte d'azote.

III.2.2. Résultats

L'analyse par DSC de ce copolyamide a révélé des pics de fusion et de cristallisation dont les allures, les formes et les aires varient selon l'histoire thermique de l'échantillon comme le montrent les figures III.2 et III.3.

Afin d'effacer l'histoire thermique du copolyamide et de pouvoir travailler sur des échantillons parfaitement identiques, nous avons fait subir à ces échantillons un isotherme d'au moins 6 min à 125°C, selon le mode opératoire suivant :

- introduction d'une capsule renfermant environ 20 mg du copolyamide D₄ dans le four DSC initialement à 40°C,
- montée de 40 à 125°C à 10°C.min⁻¹,
- isotherme de 6 min à 125°C,
- descente de 125 à 40°C à 10°C.min⁻¹,
- montée de 40 à 125°C à 10°C.min⁻¹ : mesure de T_f et ΔH_f ,
- descente de 125 à 40°C à 10°C.min⁻¹ : mesure de ΔH_c .

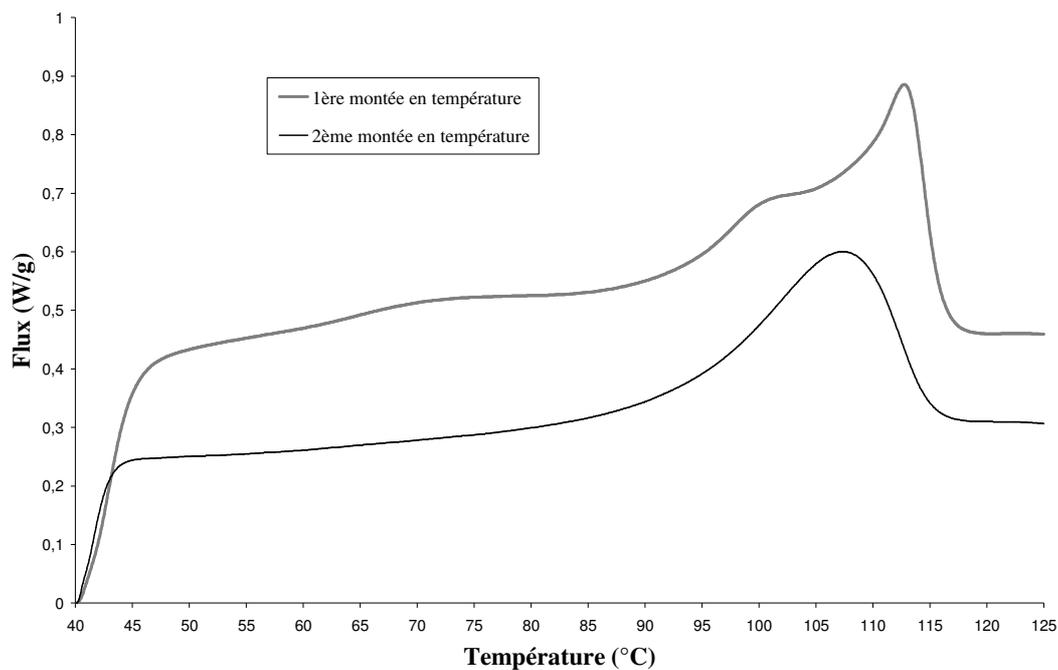


Figure III.2 : Thermogrammes DSC du copolyamide D₄. Montée de 40 à 125°C à 10°C.min⁻¹

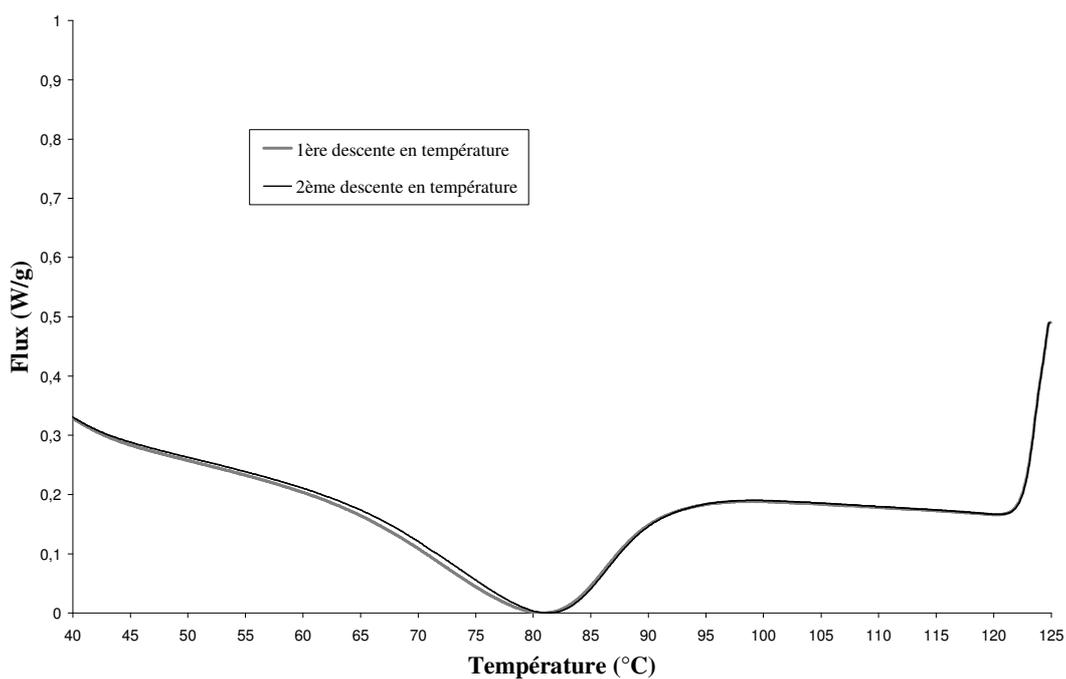


Figure III.3 : Thermogrammes DSC du copolyamide D₄.

Descente de 125 à 40°C à 10°C.min⁻¹

Dans ces conditions, les analyses DSC donnent des résultats parfaitement reproductibles.

Les caractéristiques thermiques du copolyamide D₄ sont finalement regroupées dans le tableau III.1.

Fusion	Température à l'onset (°C)	80
	Température au maximum (°C)	107
	Enthalpie (J.g ⁻¹)	29
Cristallisation	Température à l'onset (°C)	95
	Température au maximum (°C)	81
	Enthalpie (J.g ⁻¹)	-26

Tableau III.1 : Caractéristiques thermiques du copolyamide D₄

L'écart observé entre les deux valeurs d'enthalpie peut avoir trois origines :

* un problème de ligne de base lors de la détermination de l'aire du pic, en particulier lors de la cristallisation,

* une cristallisation incomplète lors du refroidissement,

* une cristallisation durant la montée en température.

Pour ces trois raisons, nous avons corrélé le taux de cristallinité à l'enthalpie de fusion. Par conséquent, les taux de cristallinité présentés dans les graphes de la suite de ce mémoire résultent d'une conversion de l'enthalpie de fusion mesurée par DSC.

III.3. Conclusion

Le copolyamide 6/11/12 α,ω -insaturé qui sera étudié par la suite présente un taux de cristallinité de 17%. Après effacement de son histoire thermique, son enthalpie de fusion s'élève à 29 J.g⁻¹.

Dans l'application visée, on pourra distinguer deux plages importantes de température pour la photoréticulation : entre 50 et 80°C où D₄ est dans son état semi-cristallin, et entre 80 et 125°C où le taux de cristallinité diminue jusqu'à l'état complètement fondu.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous envisageons de synthétiser un polyamide de faible T_f et comportant des fonctions photopolymérisables pour compenser la perte de cristallinité.

Nous nous sommes dans un premier temps orientés vers la synthèse en deux étapes d'un homopolyamide 11 de faible \overline{Mn} (de l'ordre de 7000 g/mol) en polymérisant l'acide 11-aminoundécanoïque (A11) en présence d'un limiteur de chaîne, l'acide undécénoïque (AU).

Après optimisation des conditions expérimentales, les analyses DSC réalisées sur les PA 11 synthétisés nous ont révélé que leur T_f , de l'ordre de 190°C, était bien supérieure à nos attentes. La diminution de la masse molaire, n'ayant que peu d'influence, n'est donc pas suffisante pour atteindre nos objectifs.

Nous nous sommes alors orientés, dans un second temps, vers la synthèse de copolyamides.

Différents monomères ont été testés (acide 11-aminoundécanoïque, acide 6-aminocaproïque, acide 12-aminododécanoïque et le couple, hexaméthylènediamine-acide maléique). Les résultats ne se sont révélés concluants, en terme de T_f , qu'en présence d'un copolyamide à base de A6, A11 et A12 limité par AU. Dans ce cas, il a été synthétisé un copolyamide de masse molaire moyenne égale à 7250 g/mol et présentant une T_f de 107°C. Ce copolyamide, possédant des extrémités AU, est constitué en moyenne de 20 motifs d'A6, 12 motifs d'A11, 12 motifs d'A12, et présente un taux de cristallinité de 17%.

Références bibliographiques

- 1 : Guérin B., *Polyamides*, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites A **3360** (2005) 1-19
- 2 : Pelisson B., *Vieillissement du polyamide-11 en présence d'huiles brutes et en température*, Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen, 1986
- 3 : Muench W., Notarbartolo L., Lamma R., *Pure polymers of 11-aminoundecanoic acid*, Perfogit Societa per azioni, Italian Patent (1954), IT 501098, AN 19541122
- 4 : Genas M., *Rilsan; (polyamide 11), synthesis and properties*, Soc. Org., Paris, Angew. Chem. (1962), **74** 535-540, AN 1962:463735
- 5 : Mehra R.H., Mehra A.R., *Nylon-11-Polyamide*, Auxichem, **41(3)** (1994) 56
- 6 : Wu P., Siesler H.W., *Two-dimensional correlation analysis of variable-temperature Fourier-transform mid-and near-infrared spectra of polyamide 11*, J. Molecular Structure **521** (2000) 37-47
- 7 : Acierno S., Van Puyvelde P., *Rheological Behavior of Polyamide 11 with Varying Initial Moisture Content*, J. Appl. Sci. **97** (2005) 666-670
- 8 : Ivosevic M., Cairncross R.A., Knight R., *Melting and Degradation of Nylon-11 Particles During HVOF Combustion Spraying*, J. Appl. Polym. Sci. **105** (2007) 827-837
- 9 : Jacques B., Werth M., Merdas I., ThomINETTE F., Verdu J., *Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water*, Polymer **43** (2002) 6439-6447
- 10 : Gogolewski S., Pennings A.J., *Crystallization of polyamides under elevated pressure. 5. Pressure-induced crystallization from the melt and annealing of folded-chain crystals of nylon-11, poly(aminoundecaneamide) under pressure*, Polymer **18** (1977) 660-666
- 11 : Chen P.K., Newman B.A., Scheinbeim J.I., Pae K.D., *High pressure melting and cristallization of Nylon-11*, J. Mater. Sci. **20** (1985) 1753-1762
- 12 : Kudryavtsev G.I., Nosov M.P., Volokhina A.V., *Polyamide Fibres*, Khimiya, Moskow (1976)
- 13 : Grinzburg B.M., Tuichiev Sh.I., *Vysokomolek. Soedin.*, A **38(7)** (1996) 1144-1151
- 14 : Jiang C., Filippi S., Magagnini P., *Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends.II : maleic anhydride grafted polyethylenes*, Polymer **44** (2003) 2411-2422

- 15 : Maréchal P., Coppens G., Legras R., Dekomink JM., *Postcondensation and oxidation processes in molten polyamide 6*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **33** (1995) 757-766
- 16 : March J., *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, John Wiley and Sons, (1985) 689

CHAPITRE III :
ETUDE DU MECANISME DE
PHOTORETICULATION D'UN COPOLYAMIDE
 α,ω -INSATURE

Introduction

La polymérisation photoinduite nécessite la présence d'un photoamorceur pour générer les radicaux nécessaires à l'étape d'amorçage. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les photoamorceurs peuvent être de type I ou II. L'amorçage d'une réaction de polymérisation par des photoamorceurs de type I ne dépend que de la réactivité des fonctions polymérisables. En revanche, l'amorçage d'une réaction de polymérisation par des photoamorceurs de type II nécessite la présence d'hydrogènes labiles sur un composé donneur. Les doubles liaisons présentes en extrémités des chaînes se trouvant dans les zones amorphes, a priori, les deux types de photoamorceurs pourraient être efficaces.

Nous avons donc vérifié cela par quelques tests préliminaires de photoréticulation du copolyamide α,ω -insaturé à l'état fondu, en présence de deux photoamorceurs de type I, le Lucirin TPO et l'Irgacure 369, et de deux photoamorceurs de type II, la benzophénone et la 4-phénylbenzophénone (annexe III). Chaque photoamorceur a été mélangé à 4% en masse avec le copolyamide étudié. L'efficacité de l'amorçage a été déterminée par suivi par RMN ^1H de la disparition des doubles liaisons du copolyamide. C'est ainsi que nous avons pu constater l'absence totale de réaction de polymérisation en présence de photoamorceurs de type I, contrairement aux photoamorceurs de type II qui se sont révélés très efficaces. Nous avons donc décidé de nous orienter uniquement vers les photoamorceurs de type II pour réticuler le copolyamide α,ω -insaturé.

Comme cela a déjà été évoqué à plusieurs reprises, un photoamorceur de type II réagit sous UV par arrachement d' H^\bullet sur un composé donneur. Dans ces conditions, il est important de connaître la position des radicaux formés sur la chaîne de copolyamide et leur incidence sur la structure de ces copolyamides. Dans le cadre de ce chapitre, l'étude va donc consister à déterminer la position, par rapport aux fonctions présentes sur la chaîne macromoléculaire, du ou des H^\bullet du copolyamide α,ω -insaturé qui sera ou seront arraché(s) par un photoamorceur de type II.

Afin de mieux appréhender le mécanisme photochimique, nous avons choisi de travailler sur de petites molécules modèles possédant les fonctions susceptibles de se trouver sur les chaînes de copolyamide.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les molécules modèles retenues, ainsi que les conditions opératoires de l'étude du mécanisme de photoréticulation.

Dans la deuxième partie, nous analyserons, par RMN et spectrométrie de masse, les produits de la réaction photochimique entre le photoamorceur de type II et les molécules modèles.

I. Choix des réactifs et conditions opératoires

I.1. Photoamorceur

Le choix du photoamorceur s'est porté sur la benzophénone (BP), un photoamorceur radicalaire de type Norrish II¹⁻⁹ qui est très souvent employé dans les applications industrielles photochimiques pour son bas prix^{10,11}.

Sous irradiation UV, à 254 nm, la benzophénone arrache un radical hydrogène (H^\bullet) à une molécule donneur^{3,12,13}, conduisant à la formation de 2 radicaux comme le montre la figure I.1 ci-après :

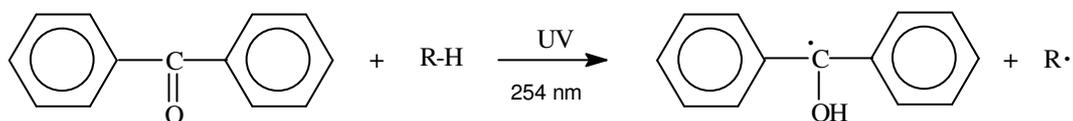


Figure I.1 : Réaction sous UV de la benzophénone en présence d'un composé R-H donneur de radical H^\bullet

I.2. Molécules modèles

L'étude a été réalisée sur cinq molécules modèles (tableau I.1.) qui ont été choisies pour leurs groupements fonctionnels susceptibles d'être présents sur le copolyamide ou dans la matrice du revêtement final.

L'acide laurique (AL) et la dodécylamine (DDA) ont été sélectionnés respectivement pour leurs groupements acide carboxylique et amine. L'acide undécénoïque (AU) a été étudié car il intervient dans la synthèse du copolyamide α,ω -insaturé comme limiteur de chaîne.

Nous avons également choisi deux molécules modèles renfermant des ponts amide : un amide saturé (AS) ou dodécyldodécanamide, et un amide insaturé (AI) ou dodécylundéc-11-énamide. Ces deux amides ont été synthétisés au laboratoire selon le protocole décrit dans l'annexe I.

Nom	Formule	M (g/mol)
Acide Laurique (AL) ^(a)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	200,3
Acide Undécènoïque (AU) ^(a)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	184,3
Dodécylamine (DDA) ^(a)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}_2$	185,4
Amide saturé (AS) ^(b) (Dodécyldodécanamide)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$	367,0
Amide insaturé (AI) ^(b) (Dodécylundéc-11-ènamide)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$	351,0

Tableau I.1 : Molécules modèles (^(a)commerciales, ^(b) synthétisées au laboratoire)

I.3. Préparation des échantillons

I.3.1. Pour l'irradiation sous UV

Des premiers essais ont été réalisés avec des concentrations en photoamorceur classiques de 4% en masse par rapport à la molécule modèle. Mais dans ces conditions, il a été impossible d'observer quoi que ce soit par les différentes techniques d'analyse utilisées. C'est pourquoi nous avons finalement dû travailler avec un mélange molécule modèle / benzophénone en quantités équimolaires.

Le mélange réactionnel est alors chauffé et mélangé sous agitation magnétique ; à l'état liquide, les espèces sont complètement miscibles. 3 mL de ce mélange sont ensuite placés dans un cristalliseur en pyrex, recouvert d'un filtre en quartz de même diamètre. L'ensemble est placé dans une cuve positionnée sous une lampe UV (distance lampe-cristalliseur = 16 cm). La cuve est elle-même recouverte par un autre filtre en quartz (figure I.2). Les filtres en quartz, transparents aux UV, sont utilisés pour limiter l'échauffement du mélange réactionnel par les rayonnements IR de la lampe (en effet, sous la lampe, la température est de l'ordre de 200°C). Avant toute irradiation, les échantillons sont préalablement soumis à un balayage d'azote pendant 2 min, ceci afin d'éliminer l'oxygène présent dans le milieu et inhibiteur de la réaction. L'irradiation est alors réalisée pendant 30

min à l'aide d'une lampe UV à vapeur de mercure de 400 W. Celle-ci émet un rayonnement polychromatique dont l'intensité, mesurée à 254 nm, est de 4 mW/cm².

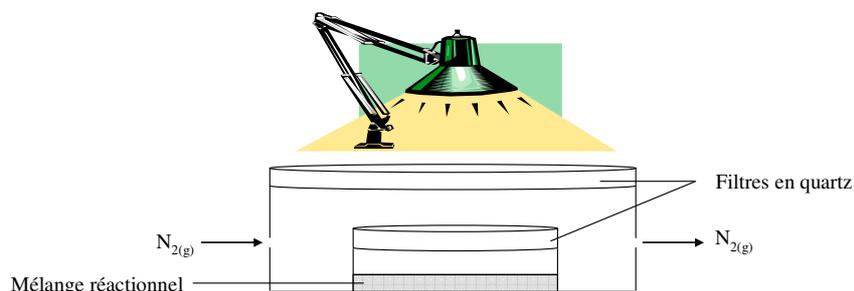


Figure I.2 : Montage utilisé lors de l'irradiation sous UV des molécules modèles en présence de photoamorceur

I.3.2. Pour l'analyse RMN

Les mélanges réactionnels ont été analysés avant et après irradiation sous UV par RMN ¹H et ¹³C avec un appareil Bruker 300 MHz (annexe II). Le solvant d'analyse est le chloroforme deutéré CDCl₃.

I.3.3. Pour l'analyse par spectrométrie de masse

Deux spectromètres de masse ont été utilisés (annexe II) :

- un spectromètre constitué d'un piège ionique quadripolaire couplée à une source ESI (Electrospray Ionization de précision à 0,6 Th près), Esquire~LC, Bruker Daltonics. Les données sont traitées à l'aide du logiciel Data Analysis 3.0.

- un spectromètre de haute résolution (HRMS ou High Resolution Mass Spectrometry d'une précision de 10⁻⁵ Th près) LTQ-Orbitrap, ThermoFisher. Le logiciel de traitement des données est Xcalibur.

Des solutions à 10 ng/μL ont été préparées en diluant 10 μg des mélanges réactionnels AL + BP, AU + BP, DDA + BP dans 1000 μL d'acétonitrile. 10 μg des mélanges réactionnels AS + BP et AI + BP, insolubles dans l'acétonitrile, ont été dilués dans 500 μL de méthanol et 500 μL de chloroforme.

II. Analyse des produits de la réaction photochimique

II.1. Analyse par RMN

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au mélange réactionnel acide laurique + benzophénone. La figure II.1 présente le spectre RMN ^1H du mélange avant et après irradiation sous UV.

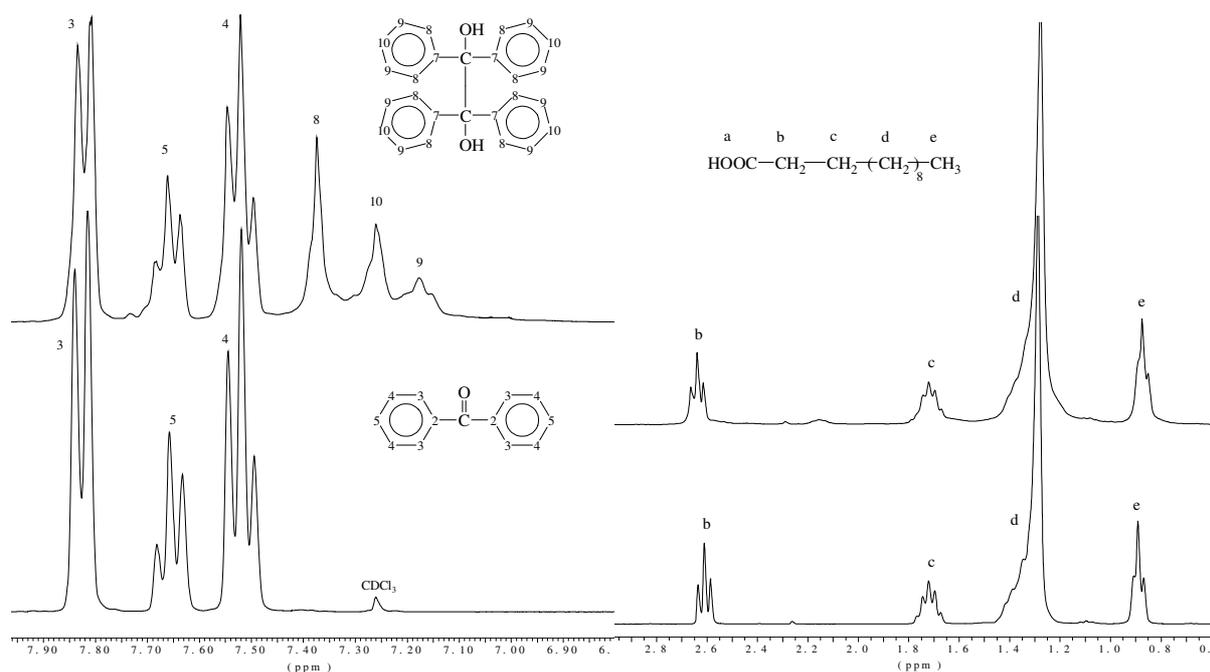


Figure II.1 : Spectres RMN ^1H du mélange réactionnel AL+BP non irradié (en bas) et irradié (en haut).

Dans la région 0,8 – 2,8 ppm, présentant les pics correspondant aux hydrogènes de l'acide laurique, les spectres RMN ^1H avant et après irradiation sont sensiblement identiques. La forme des pics est légèrement modifiée mais aucun nouveau pic n'est apparu suite à l'irradiation.

En revanche, dans la région 7,1 – 7,9 ppm présentant les pics caractéristiques des hydrogènes des noyaux aromatiques de la benzophénone, on observe l'apparition de nouveaux pics qui ont été identifiés comme appartenant à une molécule issue du couplage de deux radicaux de la benzophénone selon la réaction :

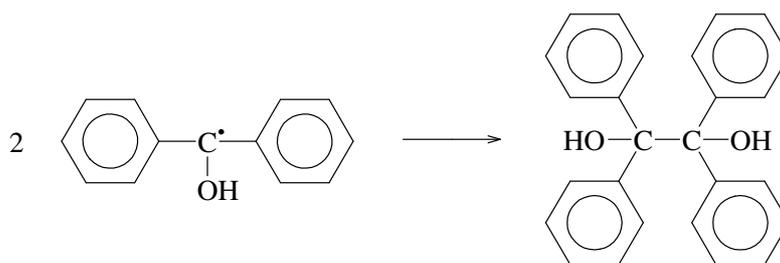


Schéma II.1 : Réaction de formation de la molécule 1,1',2,2'-tétraphényl-1,2-éthanediol (benzopinacol) par couplage de deux radicaux issus de la benzophénone

Les valeurs d'intégration des pics correspondant aux protons de la benzophénone nous permettent de déterminer qu'après 30 min d'irradiation, la benzophénone a réagi avec un rendement d'environ 10%.

Les figures II.2, II.3 et II.4 présentent les spectres RMN ^{13}C du mélange réactionnel AL+BP avant et après irradiation.

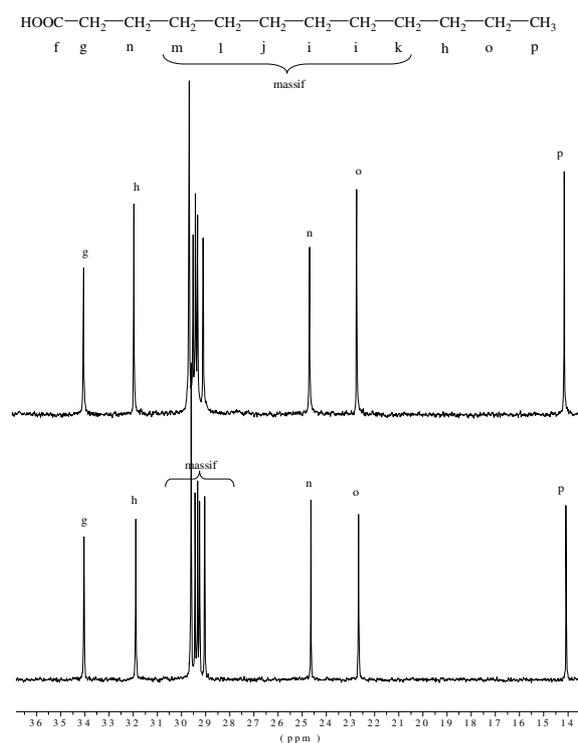


Figure II.2 : Spectres RMN ^{13}C du mélange réactionnel AL+BP non irradié (en bas) et irradié (en haut)

La région 13 – 36 ppm correspond aux carbones de l'acide laurique. Dans cette région, les spectres avant et après irradiation sont complètement identiques.

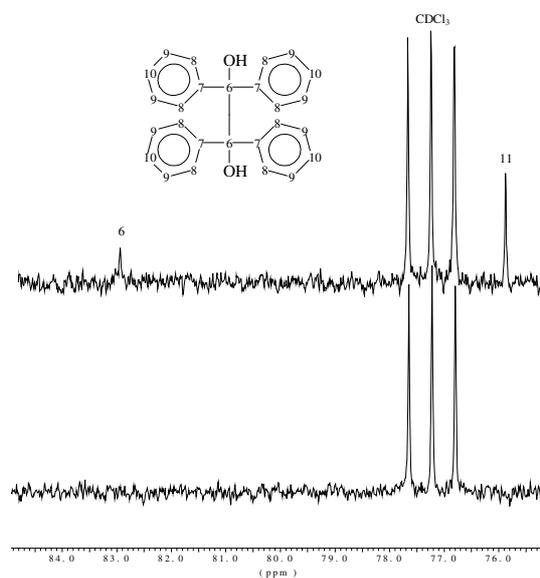


Figure II.3 : Spectres RMN ^{13}C du mélange réactionnel
AL+BP non irradié (en bas) et irradié (en haut)

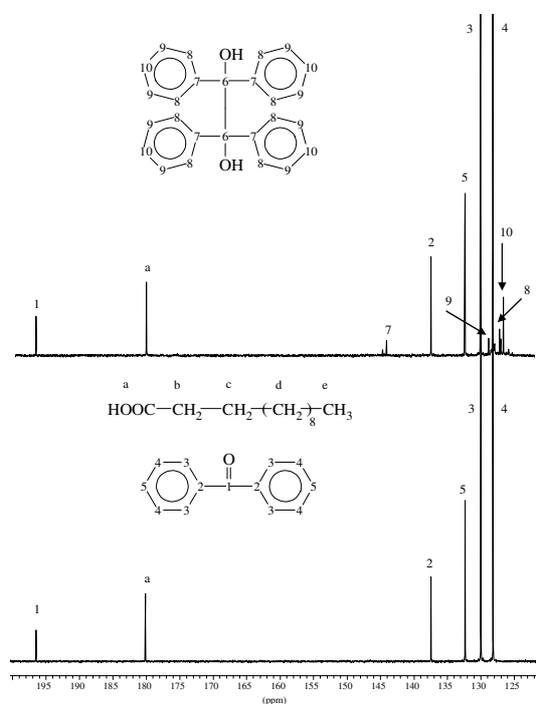


Figure II.4 : Spectres RMN ^{13}C du mélange réactionnel
AL+BP non irradié (en bas) et irradié (en haut)

Les régions 76 – 84 ppm et 125 – 200 ppm correspondent aux carbones de la benzophénone. L'analyse du mélange irradié montre clairement l'apparition de nouveaux pics correspondant aux carbones 6, et 7 à 10 de la molécule de benzopinacol identifiée précédemment.

Nous pouvons également relever la présence d'un pic (11) à environ 76 ppm après irradiation. Selon la valeur du déplacement chimique, ce pic pourrait correspondre à un carbone appartenant à la chaîne de l'acide laurique couplé à l'atome de carbone central de la benzophénone. Il pourrait donc exister au moins une liaison entre l'acide laurique et la benzophénone suite à l'irradiation UV. Cependant, nous n'avons pas observé de pic aux environs de 42 ppm, déplacement chimique qui correspondrait à un carbone de type CH liant deux molécules d'acide laurique.

En conclusion, cette étude par RMN ^1H et ^{13}C du mélange réactionnel d'AL+BP non irradié et irradié pendant 30 min sous UV a montré quelques points importants :

- les radicaux lors de l'irradiation de la benzophénone se couplent pour donner une structure observable sur les spectres : la molécule de benzopinacol,
- l'acide laurique est un bon donneur de H^\bullet car la molécule formée de benzopinacol ne peut être formée que si la benzophénone a pu arracher deux H^\bullet sur des molécules d'acide laurique,
- il semble qu'il puisse y avoir couplage entre un radical d'acide laurique et un radical de benzophénone,
- le couplage entre deux molécules d'acide laurique devrait exister mais, les déplacements chimiques des groupements avant et après réaction étant très proches, les changements ne sont pas observables.

Nous avons réalisé la même étude sur les autres molécules modèles. De la même façon, nous avons observé la formation de la molécule de benzopinacol. En revanche, l'existence d'un couplage entre le radical de la benzophénone et une molécule modèle reste une éventualité dont nous n'avons pas l'entière certitude et nous n'avons aucun renseignement sur la localisation du radical H^\bullet arraché par la benzophénone.

Nous avons donc fait appel à une technique d'analyse complémentaire : la spectrométrie de masse.

II.2. Analyse par spectrométrie de masse

Avant de présenter les résultats obtenus grâce à cette technique d'analyse, quelques précisions sont nécessaires sur la démarche suivie.

Nous avons utilisé la spectrométrie de masse sous ionisation ESI (Electrospray Ionization) qui est un processus d'ionisation par électronébulisation à pression atmosphérique, et qui présente l'avantage de permettre une analyse directe d'échantillons en solution.

Il est possible d'étudier les ions positifs (ESI+) ou négatifs (ESI-). Le mode est choisi en fonction du caractère acide ou basique des molécules présentes dans le mélange réactionnel. Les molécules d'acide forment des ions négatifs en solution ; on les étudiera donc en mode ESI-. En revanche, les molécules d'amine forment des ions positifs en solution et seront donc étudiées en mode ESI+. Il est à noter de ce fait que, la molécule de benzopinacol résultant du couplage de deux molécules de benzophénone ne présentant un caractère ni acide ni basique, celle-ci ne sera pas visible en spectrométrie de masse.

Pour obtenir les informations structurales que nous recherchons, nous avons réalisé deux types d'expériences en spectrométrie de masse : des expériences ESI-MS conventionnelles et des expériences ESI-MS/MS.

Les expériences ESI-MS conventionnelles permettent d'observer la manière dont les molécules formées lors de la réaction photochimique sont ionisées. Les spectres ESI-MS permettent également d'observer la présence de contaminants dans la source d'ions et s'il y a fragmentation des ions étudiés dans la source.

Les expériences ESI-MS/MS consistent en la collision de l'espèce étudiée avec le gaz séchant qui est l'hélium, de façon à induire des dissociations en phase gazeuse. La compréhension de ces mécanismes de dissociation peut alors permettre de remonter à la structure de la molécule formée lors de la réaction sous UV.

Par conséquent, les études que nous avons réalisées sur les différentes molécules modèles se décomposent de la façon suivante :

- injection à l'état liquide et analyse dans le spectromètre, à l'état gazeux, du mélange réactionnel molécule modèle + benzophénone irradié conduisant à l'obtention d'un spectre appelé MS

- attribution à chaque ion détecté de la (ou des) structure(s) possible(s) en accord avec les valeurs de m/z

- vérification de l'existence de ces structures lors d'analyses complémentaires par des expériences ESI-MS/MS. Les ions produits issus de cette dissociation peuvent, à leur tour, être isolés et ensuite dissociés par collision avec l'hélium. Par conséquent, selon le nombre de collisions effectuées, on peut avoir des spectres dits MS^2 , MS^3 , MS^4 ...

Il faut noter que l'importance du pic n'a pas obligatoirement un rapport avec l'importance de l'espèce dans le milieu, du fait de la sensibilité différente de chaque espèce.

Par ces processus de dissociation mettant en jeu des mécanismes particuliers, l'identification des fragments obtenus peut alors permettre de localiser les liaisons qui existaient entre ces fragments, et par suite d'identifier le ou les H^\bullet qui ont été arrachés par la benzophénone lors de l'étape photochimique.

Dans la présentation des résultats qui va suivre, sur les spectres MS, nous avons indiqué par leur valeur de masse molaire m/z les ions représentant des molécules présentes dans le milieu réactionnel. Nous avons également indiqué, sur les spectres MS^n , les ions produits par dissociation et permettant de donner des informations structurales sur les composés étudiés. Les autres ions non indiqués correspondent à des contaminants identifiés au préalable, ou à des espèces n'ayant fourni aucune information structurale.

Du point de vue notation, les espèces entre parenthèses correspondent aux produits formés suite à l'irradiation sous UV des mélanges réactionnels, tandis que les espèces entre crochets correspondent aux molécules ionisées observées par spectrométrie de masse.

Enfin, pour déterminer la structure exacte de chaque ion présent sur le spectre MS, nous avons analysé chacun d'eux par MS^2 et MS^3 . Par contre, dans ce mémoire, nous ne présenterons que la fragmentation des ions nous apportant des informations intéressantes sur la localisation du ou des H^\bullet arraché(s) et/ou des liaisons entre molécules.

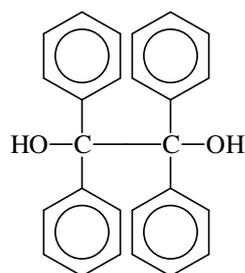
II.2.1. Cas de l'acide laurique (AL)

II.2.1.1. Préambule

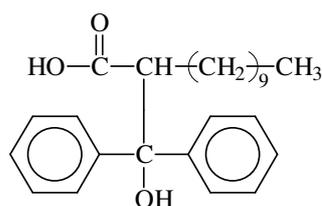
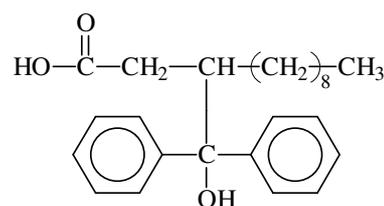
La benzophénone ne peut arracher un H^\bullet que sur la chaîne carbonée, en α , β , γ ,... de la fonction acide carboxylique. Compte tenu de la stabilité des radicaux formés, il est vraisemblable que l'arrachement en position α sera majoritaire par rapport à celui en position β , qui sera lui-même majoritaire par rapport à l'arrachement en position γ ...

Par conséquent, les molécules susceptibles d'être présentes dans le milieu réactionnel, après irradiation sous UV, seront au moins les suivantes :

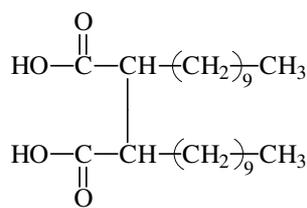
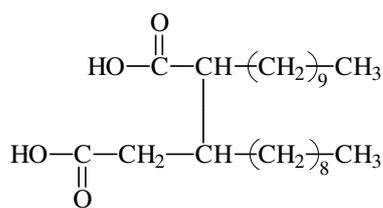
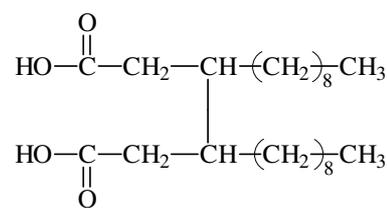
- la molécule de benzopinacol et les molécules du type (AL+BP) issues du couplage entre AL et BP :



benzopinacol

couplage en α de COOHcouplage en β de COOH

- les molécules du type (2AL-2H) issues du couplage entre deux molécules d'AL :

couplage en α de COOHcouplage en α et β de COOHcouplage en β de COOH

II.2.1.2. Résultats

L'acide laurique pouvant être ionisé sous forme d'ion carboxylate, nous avons travaillé en mode ESI-. Le spectre MS alors obtenu est présenté sur la figure II.5.

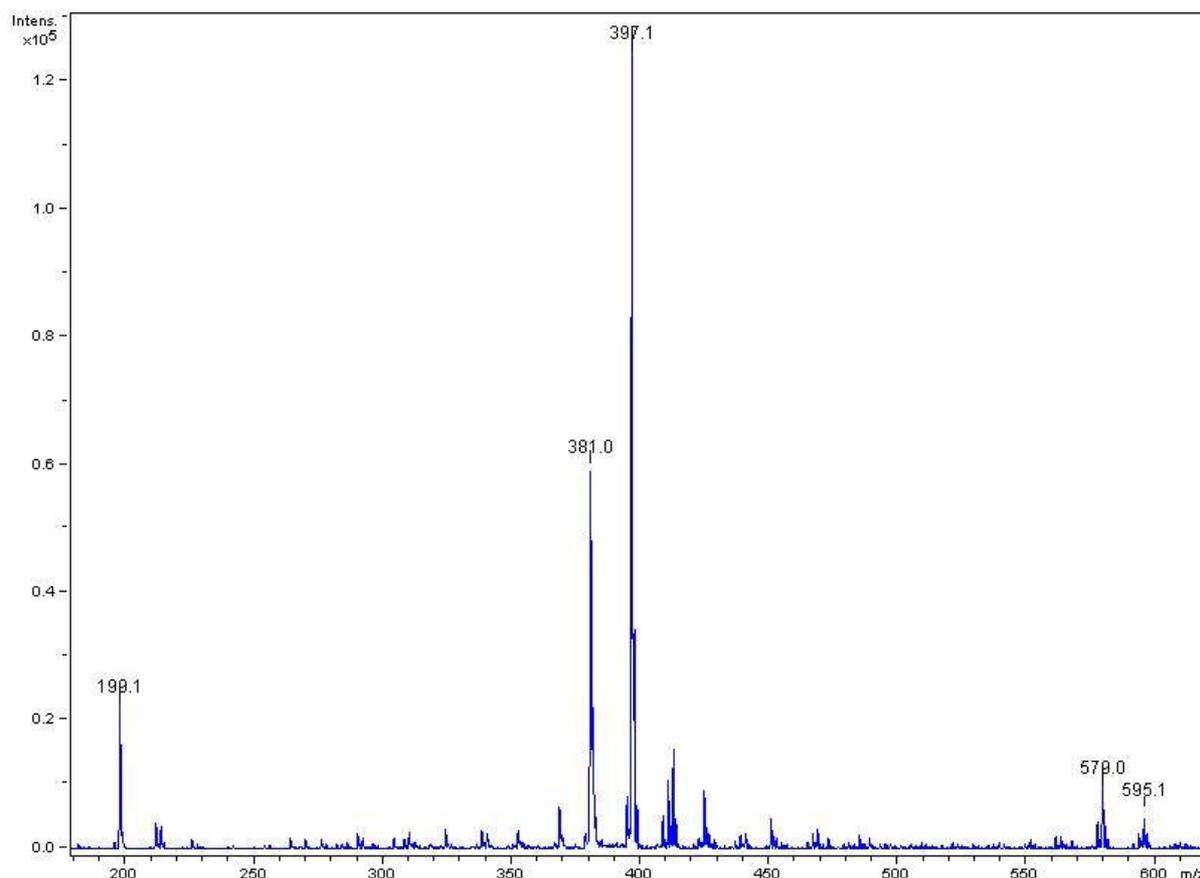


Figure II.5 : Spectre MS du mélange réactionnel AL + BP irradié

Les différents ions du tableau II.1 que nous avons identifiés sur ce spectre correspondent aux différents produits de la réaction sous UV entre BP et AL, et entre plusieurs molécules d'acide laurique.

Masse molaire en m/z	Espèces envisagées
199,1	$[\text{AL} - \text{H}]^-$
381,0	$[(\text{AL} + \text{BP}) - \text{H}]^-$
397,1	$[(2\text{AL} - 2\text{H}) - \text{H}]^-$
579,0	$[(2\text{AL} - 2\text{H} + \text{BP}) - \text{H}]^-$
595,1	$[(3\text{AL} - 4\text{H}) - \text{H}]^-$

Tableau II.1 : Espèces recensées après irradiation sous UV

Dans le but de déterminer la position du H^\bullet arraché par la BP par rapport à la fonction acide carboxylique, nous avons réalisé la fragmentation des ions à m/z 381, 397, 579 et 595.

II.2.1.2.1. Etude MS^2 de l'ion $[(AL + BP) - H]^-$ à m/z 381

La masse de l'ion à m/z 381 nous laisse supposer qu'il s'agit d'une espèce issue du couplage d'une molécule d'AL avec une molécule de BP suite à l'arrachement par la BP d'un H^\bullet sur la molécule d'AL.

L'analyse MS^2 de cet ion est présentée sur la figure II.6.

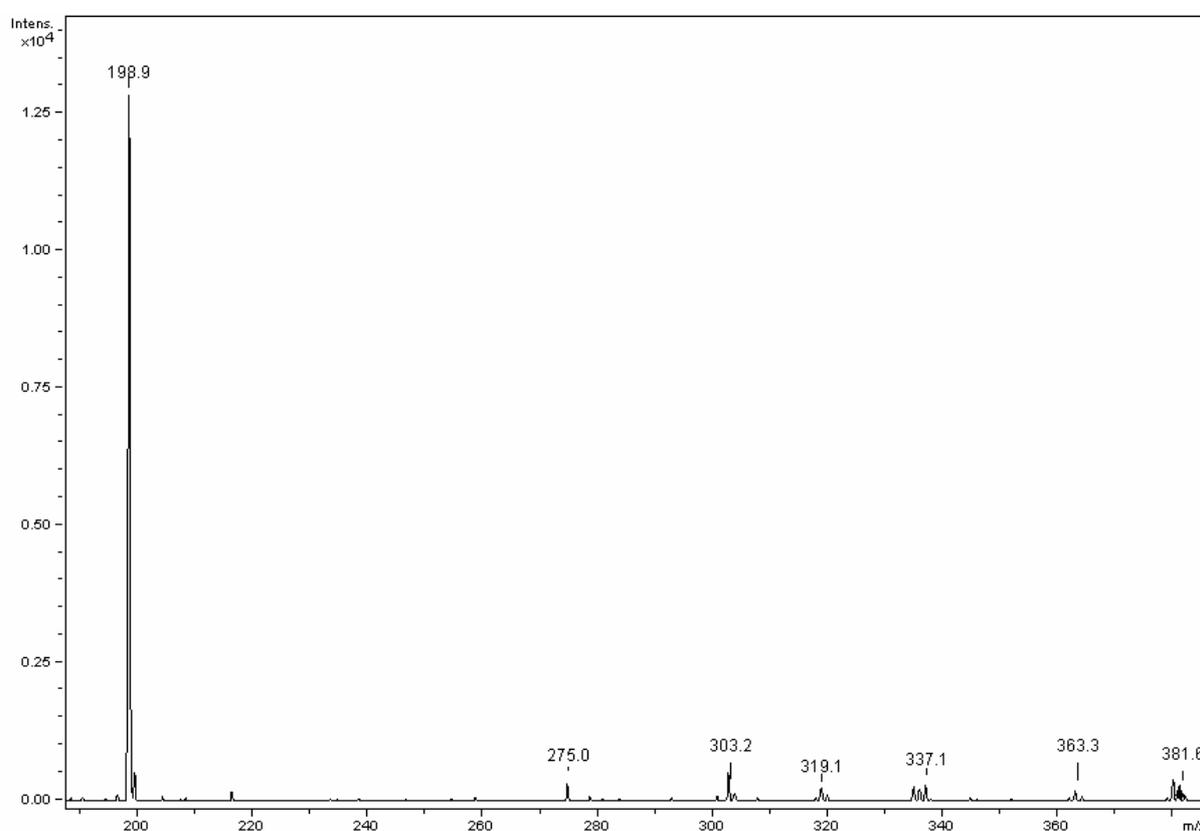


Figure II.6 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 381

Les ions identifiés sur le spectre MS^2 de la figure II.6 correspondent aux ions produits suivants :

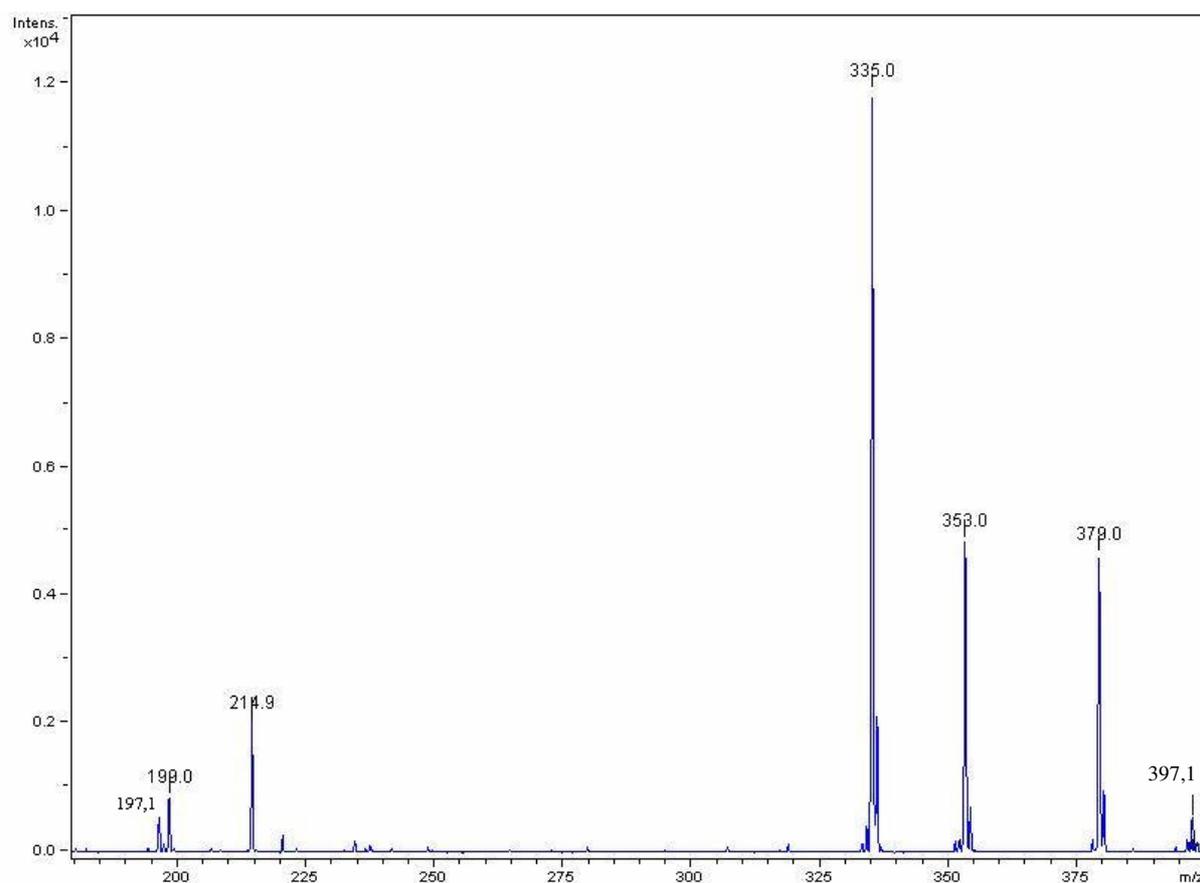
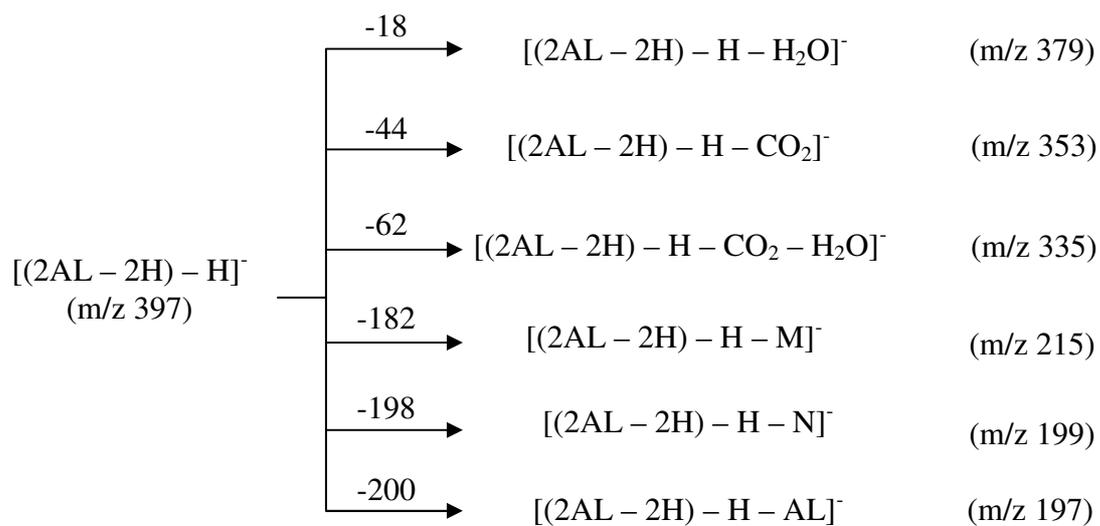


Figure II.8 : Spectre MS² de l'ion à m/z 397

Les ions identifiés sur le spectre MS² de la figure II.8 correspondent aux ions produits suivants :



Les mécanismes associés aux pertes d'H₂O et de CO₂ sont donnés en annexe IV.

La présence de l'ion à m/z 215 peut être justifiée par le mécanisme donné figure II.9, par exemple, sur une molécule résultant du couplage de 2AL en α de la fonction acide carboxylique :

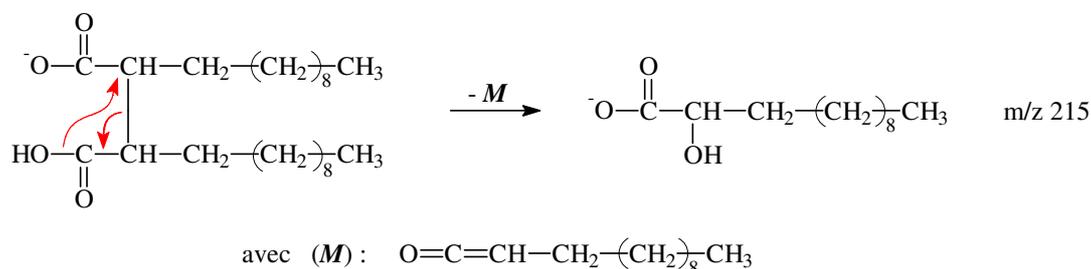


Figure II.9 : Mécanisme de réarrangement à quatre centres permettant d'obtenir l'ion à m/z 215

L'espèce M correspond donc à une molécule de cétène bien définie, et son obtention par le mécanisme mis en jeu n'est possible que si le couplage a eu lieu pour au moins une molécule d'AL en α de la fonction acide carboxylique. C'est ainsi que les couplages α - β , α - γ , α - δ ... sont tout aussi envisageables, comme le montre la figure II.10, par exemple, pour le couplage α - β .

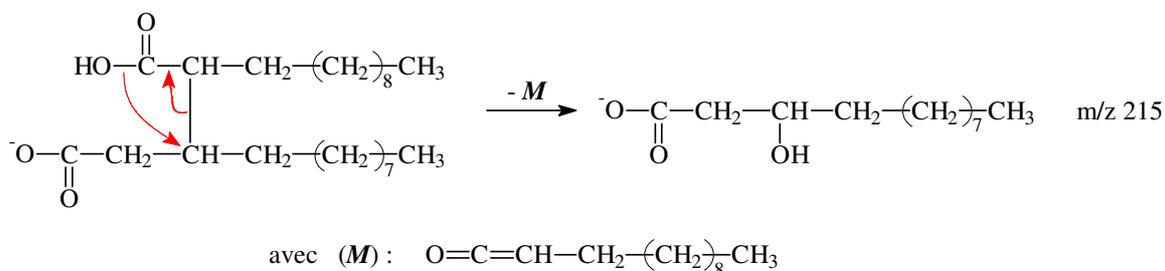


Figure II.10 : Mécanisme de réarrangement à quatre centres permettant d'obtenir l'ion à m/z 215

Enfin, les pics à m/z 197 et 199 résultent des mécanismes présentés sur les figures II.11 et II.12, par exemple, pour une molécule résultant du couplage de 2AL en α de la fonction acide carboxylique. Il est à noter que, contrairement au mécanisme illustré sur la figure II.9, ceux-ci peuvent avoir lieu quelle que soit la position du couplage sur les chaînes alkyles de l'AL.

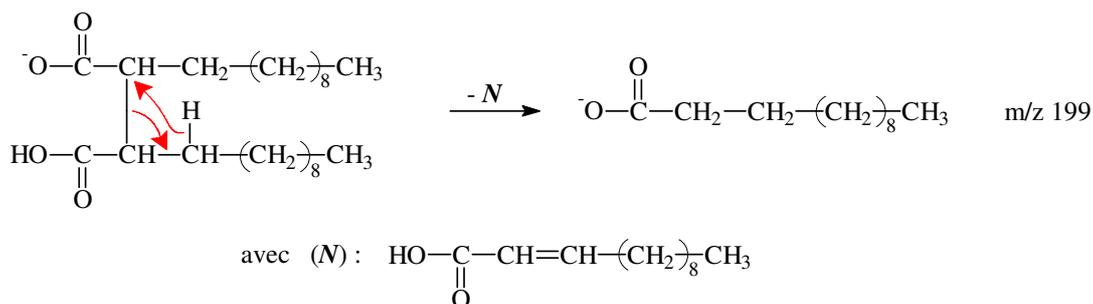


Figure II.11 : Mécanisme d'obtention de l'ion à m/z 199

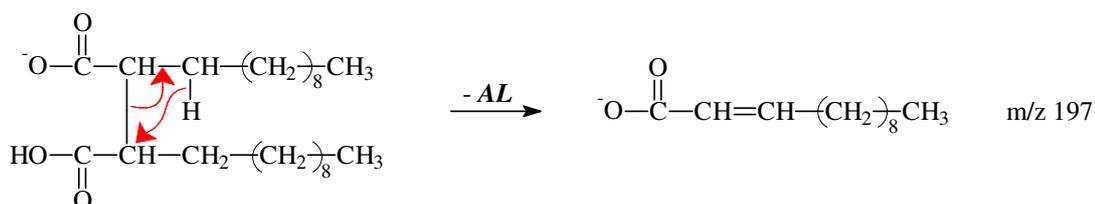


Figure II.12 : Mécanisme d'obtention de l'ion à m/z 197

L'arrachement par la BP du H^\bullet en α de la fonction acide carboxylique semble donc favorisé, ce qui est en accord avec le fait que c'est le radical d'AL le plus stable, mais l'arrachement du H^\bullet sur les autres carbones de la chaîne alkyle n'est pas à exclure.

II.2.1.2.3. Etude MS^2 de l'ion $[(2\text{AL} - 2\text{H} + \text{BP}) - \text{H}]^-$ à m/z 579

Nous avons supposé que cet ion pouvait correspondre au couplage de deux radicaux issus de deux molécules d'AL, suite à l'arrachement d'un H^\bullet sur chaque molécule, et d'une molécule de BP.

Compte tenu de ce qui a été dit précédemment, la formation sous UV de la molécule $(2\text{AL} - 2\text{H} + \text{BP})$ pourrait résulter :

- soit du couplage de 2AL puis de BP
- soit du couplage entre AL et BP puis avec AL.

Le spectre MS^2 de l'ion à m/z 579 est présenté sur la figure II.13.

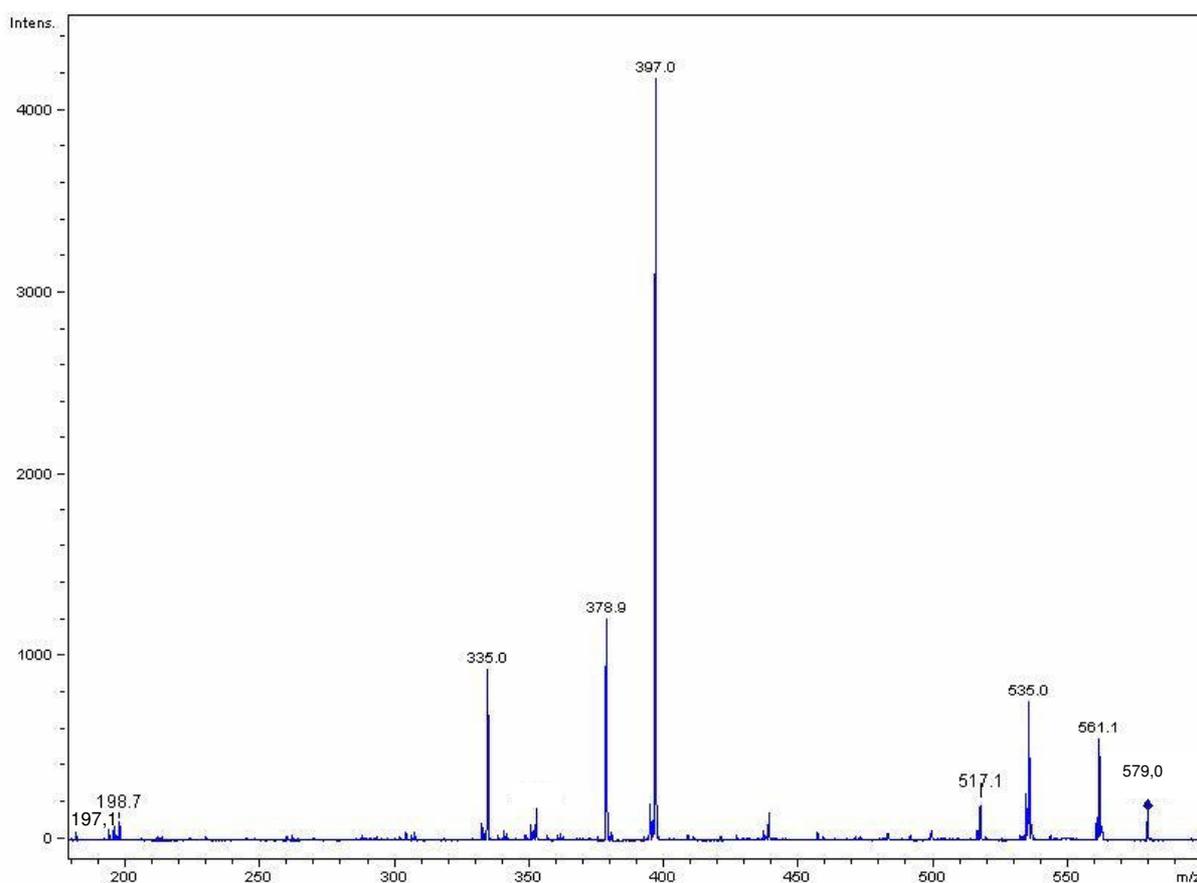
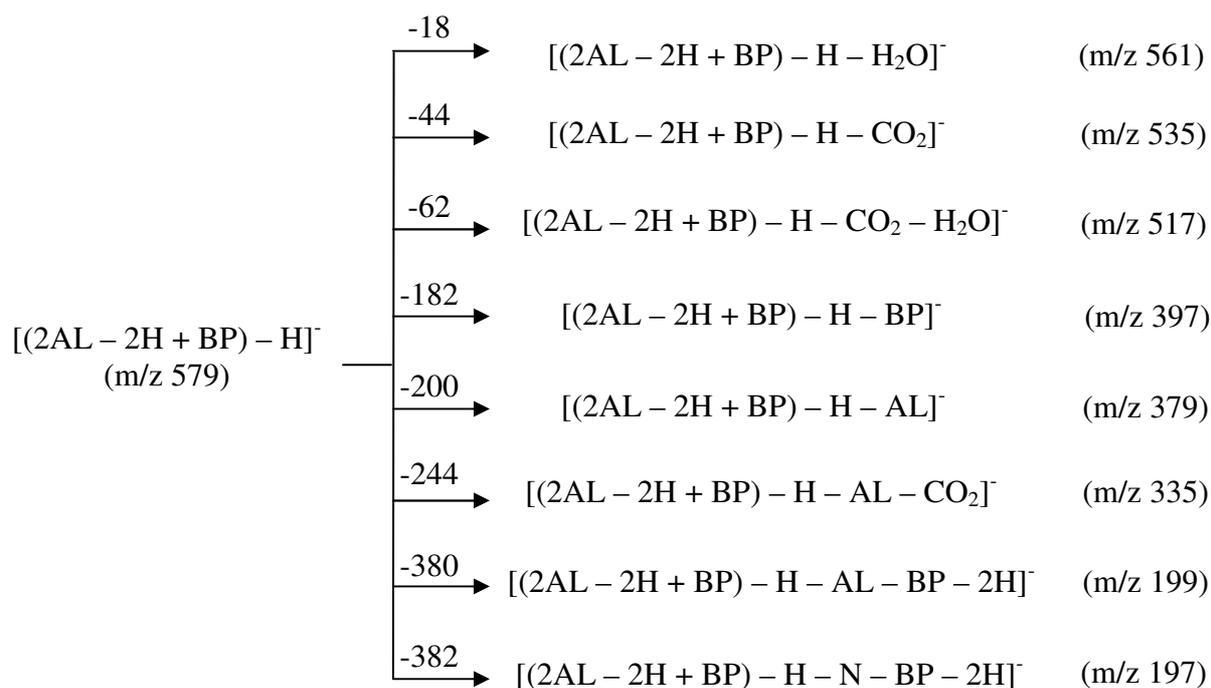


Figure II.13 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 579

Les ions identifiés sur la figure II.13 sont les suivants :



Les mécanismes de perte d' H_2O et de CO_2 sont donnés en annexe IV. Les mécanismes de perte de BP, de N et d'AL sont illustrés respectivement sur les figures II.7, II.11 et II.12.

On constate la présence d'un ion à m/z 397 déjà observé sur le spectre MS du mélange AL+BP irradié. Nous avons donc réalisé l'analyse MS^3 de cet ion à m/z 397 pour savoir s'il s'agit de la même espèce (figure II.14).

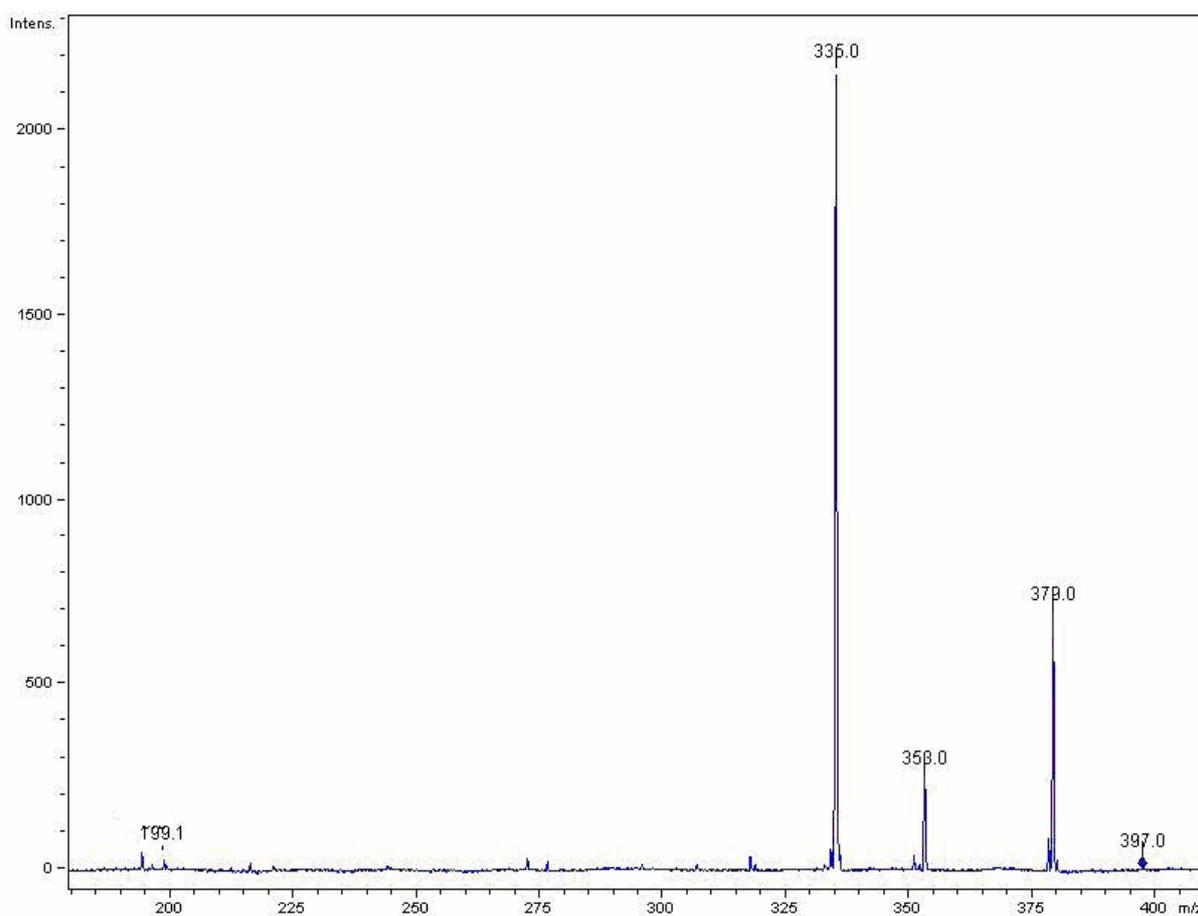
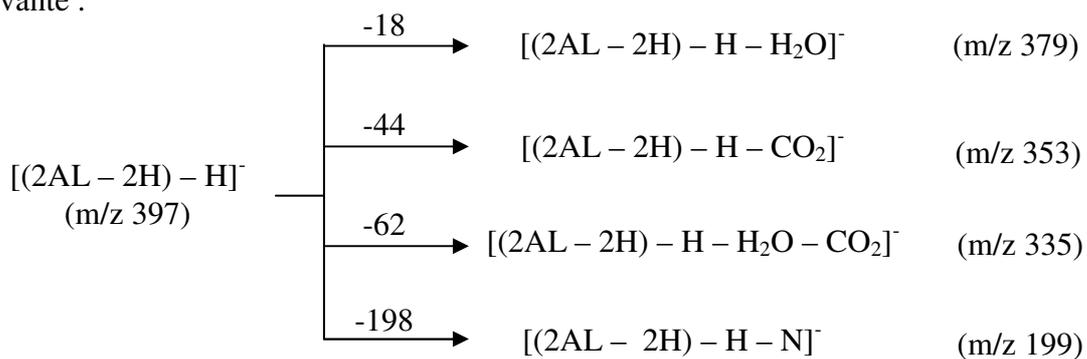


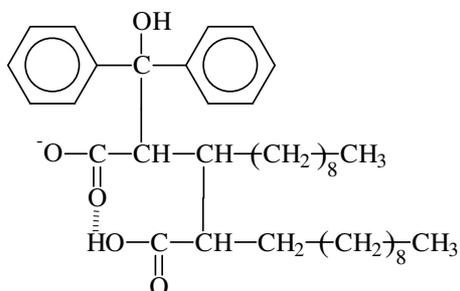
Figure II.14 : Spectre MS^3 ($579 \rightarrow 397$) de l'ion à m/z 397

Les ions présents sur le spectre de la figure II.15 peuvent être identifiés de la façon suivante :



Nous constatons alors que les spectres MS^2 (figure II.8) et MS^3 (figure II.14) des ions de masse m/z 397 montrent la présence des mêmes ions fragments mis à part l'ion à m/z 215. Or, cet ion résulte de l'élimination du cétène M (figures II.9 et II.10), élimination qui n'est possible que dans le cas où au moins une des molécules d'AL est couplée en α de la fonction acide carboxylique avec l'autre molécule d'AL.

Par ailleurs, nous avons montré précédemment que l'arrachement de H^\bullet se fait le plus probablement en α de la fonction acide carboxylique de l'AL. L'absence du pic à m/z 215 pourrait être dû au fait que le mécanisme de formation du cétène M est défavorisé par rapport à celui de formation de l'AL, du fait de l'établissement de liaison hydrogène entre les 2 groupements acide carboxylique :



Si cette hypothèse est vraie, dans le cas de la molécule (2AL - 2H) (cf. II.2.1.2.2), l'ion à m/z 215 observé ne proviendrait que des molécules issues d'un couplage des 2AL en α de la fonction acide carboxylique et non des molécules issues d'un couplage en α et β de la fonction acide carboxylique.

Enfin, l'analyse MS^3 des ions à m/z 335 et 199 n'apporte aucune information nouvelle.

II.2.1.2.4. Etude MS^2 de l'ion $[(3AL - 4H) - H]^-$ à m/z 595

Compte tenu de ce qui a été dit précédemment, on peut s'attendre à ce que ces couplages fassent intervenir n'importe quel carbone des chaînes alkyles. Nous allons donc étudier le spectre MS^2 de cet ion à m/z 595, tout en sachant pertinemment que seuls les couplages faisant intervenir des carbones en α de la fonction acide carboxylique sont identifiables par MS.

D'après sa masse, cet ion peut correspondre à une molécule résultant du couplage de trois radicaux issus de deux molécules d'AL suite à l'arrachement de quatre H^\bullet .

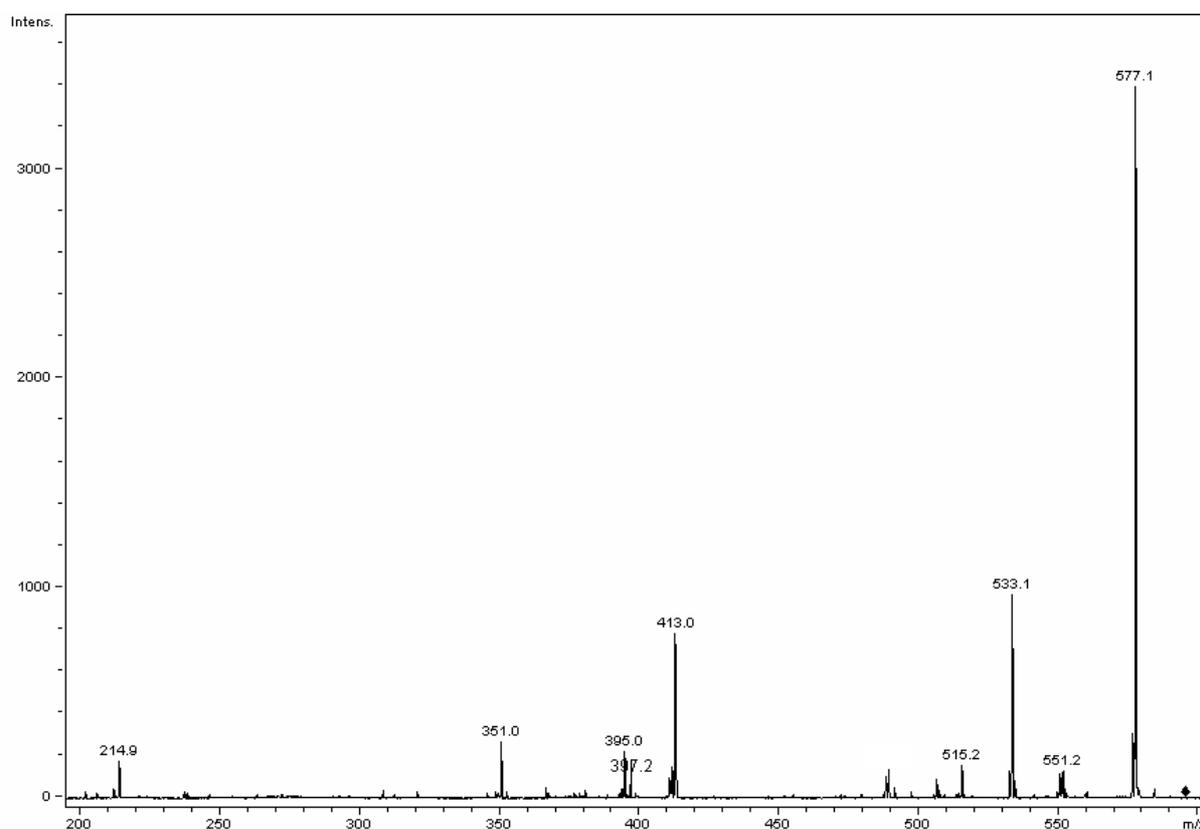
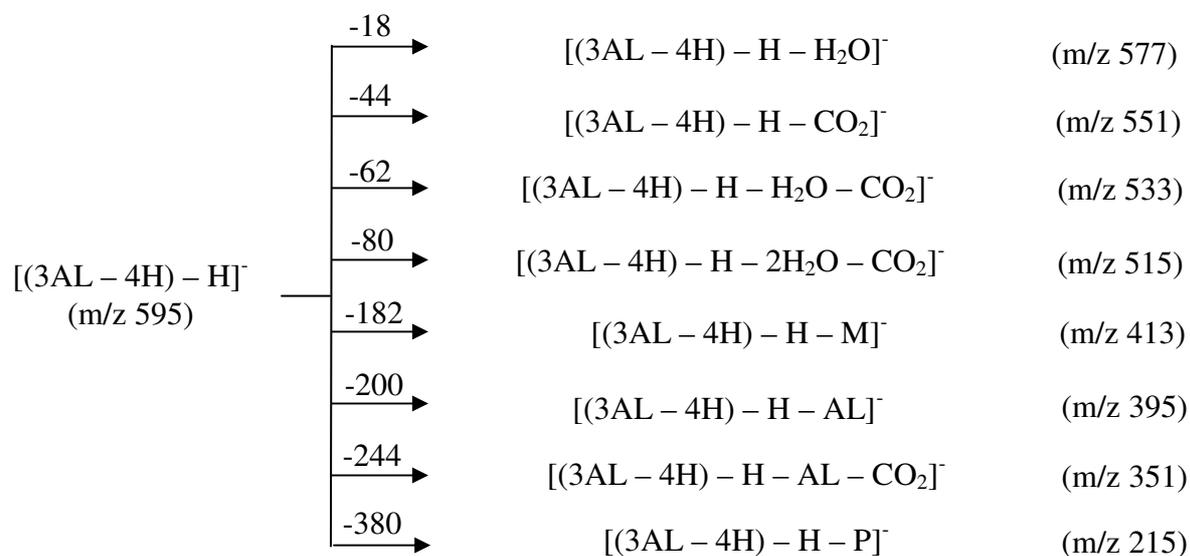


Figure II.15 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 595

Le spectre MS^2 (figure II.15) résultant de la dissociation de cet ion montre la présence des ions suivants :



L'ion à m/z 215 observé sur le spectre MS^2 de l'ion à m/z 595 (figure II.15) résulte de la perte d'une molécule neutre P de masse 380 Th, perte qui n'est possible que si la molécule d'AL «centrale» est couplée aux 2 autres par l'atome de carbone en α de sa fonction acide carboxylique (figure II.17).

Enfin, l'ion à m/z 395 résulte de la perte d'une molécule d'AL selon le mécanisme suivant :

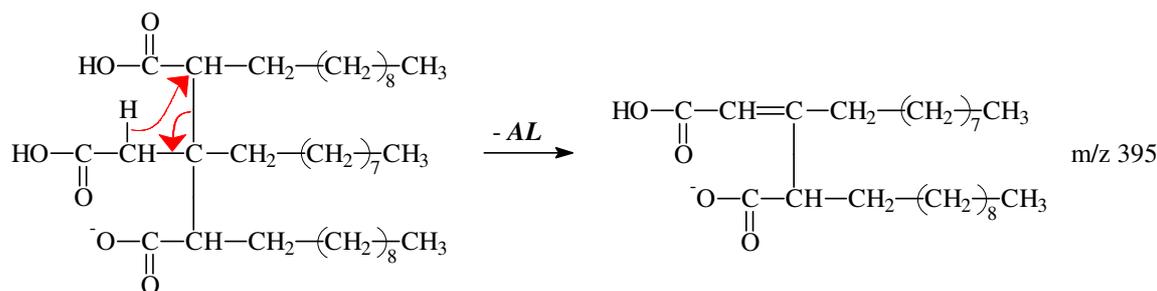


Figure II.18 : Mécanisme de réarrangement à quatre centres permettant d'obtenir l'ion à m/z 395

L'existence de ce pic à m/z 395 montre donc que la molécule d'AL «centrale» peut également être couplée aux 2 autres par n'importe quel carbone de sa chaîne, les 2 molécules d'AL «externes» étant toujours couplées par leur carbone en α de la fonction acide carboxylique.

II.2.1.3. Conclusion

L'étude par spectrométrie de masse de ce mélange réactionnel AL + BP nous confirme donc clairement que la benzophénone peut arracher un H^\bullet en α de la fonction acide carboxylique. Toutefois, l'arrachement d'un H^\bullet sur les autres carbones de la chaîne alkyle n'est pas impossible mais reste difficile à caractériser par MS, la position β étant vraisemblablement la plus probable.

II.2.2. Cas de l'acide undécénoïque (AU)

II.2.2.1. Preamble

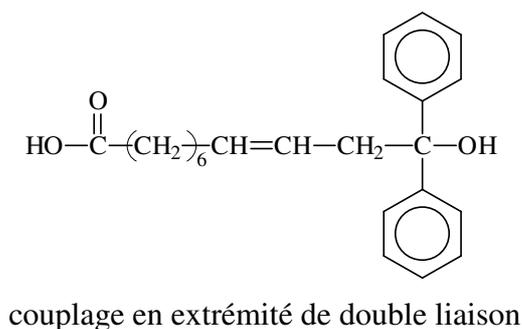
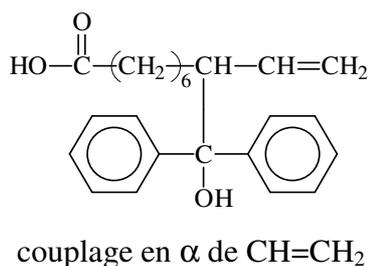
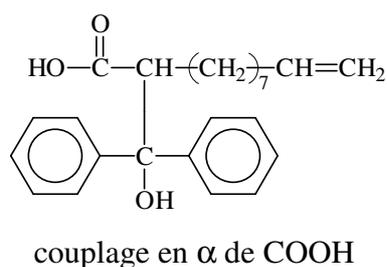
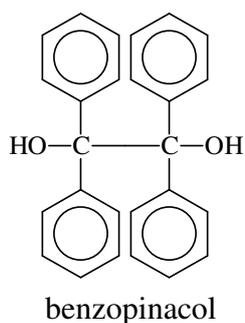
Les conclusions tirées précédemment dans le cas de l'acide laurique restent valables pour l'acide undécénoïque, à savoir la possibilité pour la BP d'arracher un H^\bullet en α , β , γ ,... de la fonction acide carboxylique avec une préférence pour la position α .

L'acide undécénoïque possède par ailleurs un groupement insaturé. Compte tenu de la réactivité de ce type de groupement fonctionnel, on peut supposer que le H^\bullet du CH_2 en α de la double liaison sera facilement arraché par la BP en raison de la stabilisation du radical allylique formé :

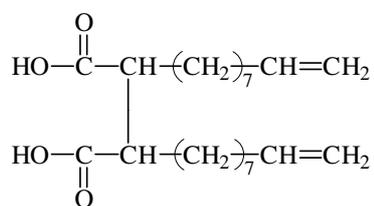


Par conséquent, les molécules susceptibles d'être présentes dans le milieu réactionnel seront au moins les suivantes :

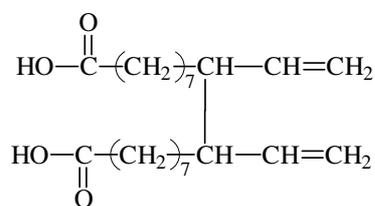
- la molécule de benzopinacol et les molécules de type (AU+BP) issues du couplage entre AU et BP (quelle que soit la position du couplage sur la molécule d'AU) :



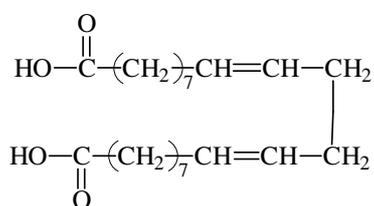
- les molécules du type (2AU – 2H) issues du couplage entre 2AU (quelle que soit la position du couplage sur les molécules d'AU) :



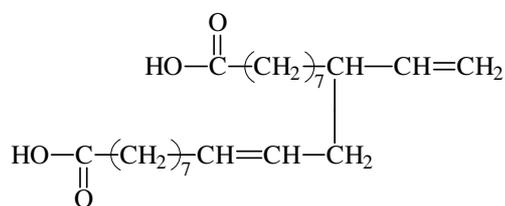
couplage en α de COOH



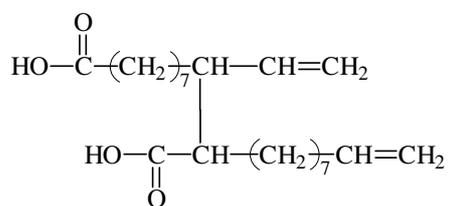
couplage en α de CH=CH₂



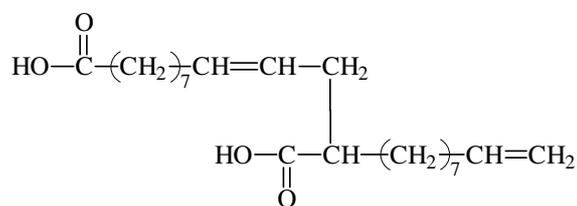
couplage en extrémités de double liaison



couplage en α de CH=CH₂
et en extrémité de double liaison



couplage en α de CH=CH₂
et en α de COOH



couplage en extrémité de double liaison
et en α de COOH

- les molécules du type (2AU), (3AU),... issues de l'addition d'un radical sur une ou plusieurs doubles liaisons (dimères, trimères,...) puis de l'addition d'un H[•] issu d'une réaction de transfert, comme illustré sur les figures II.19 et II.20 suivantes :

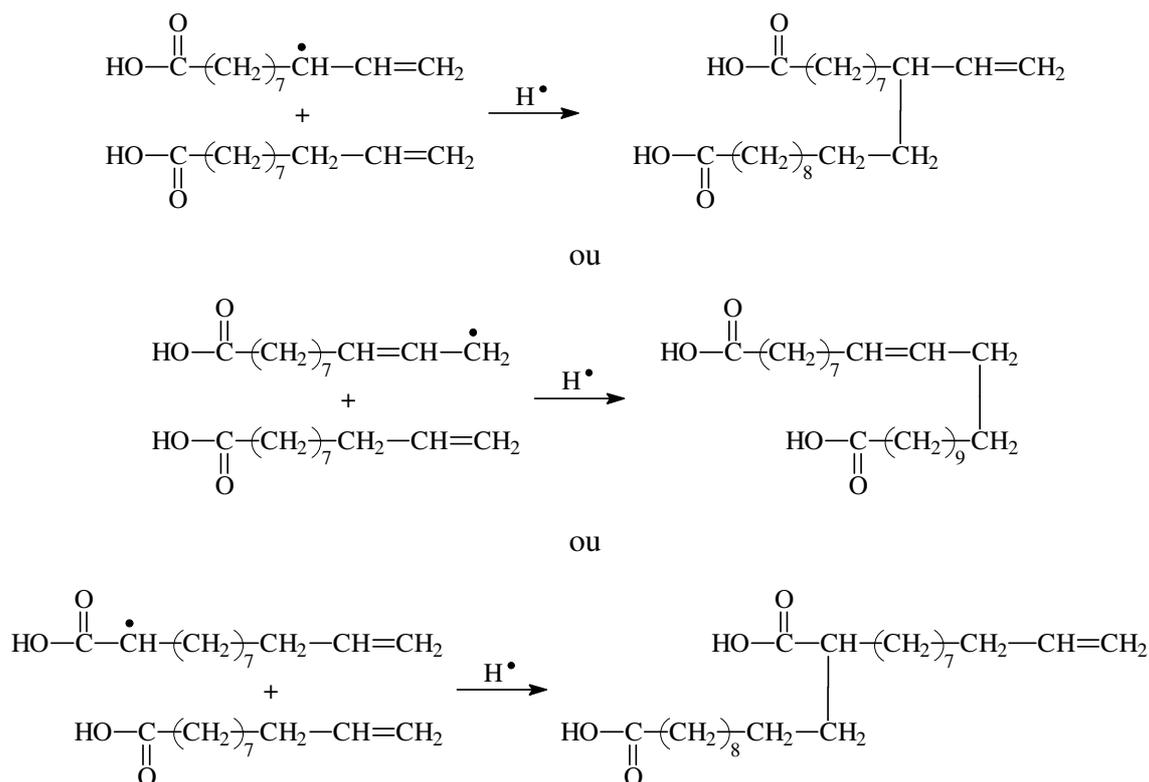


Figure II.19 : Mécanisme d'addition pour l'obtention d'un dimère
à partir des 3 radicaux les plus probables

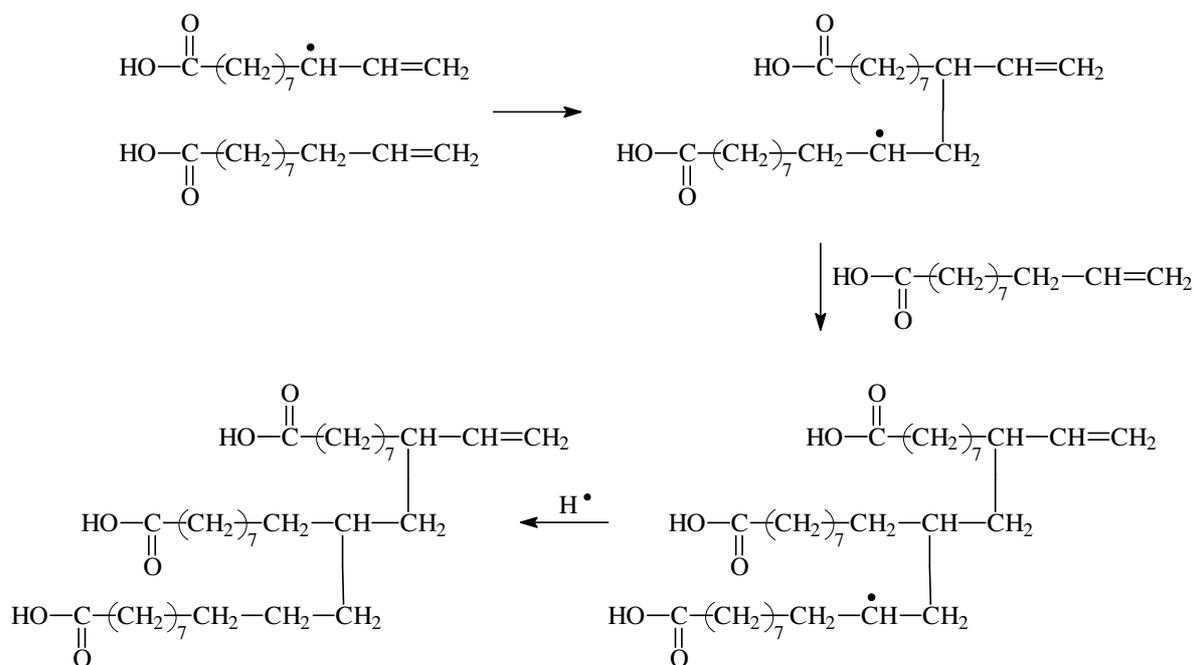


Figure II.20 : Polymérisation en chaîne pour l'obtention d'un trimère,
par exemple, à partir d'un radical allylique

II.2.2.2. Résultats

L'analyse par spectrométrie de masse en mode ESI- du mélange réactionnel acide undécènoïque + benzophénone donne le spectre MS présenté sur la figure II.21.

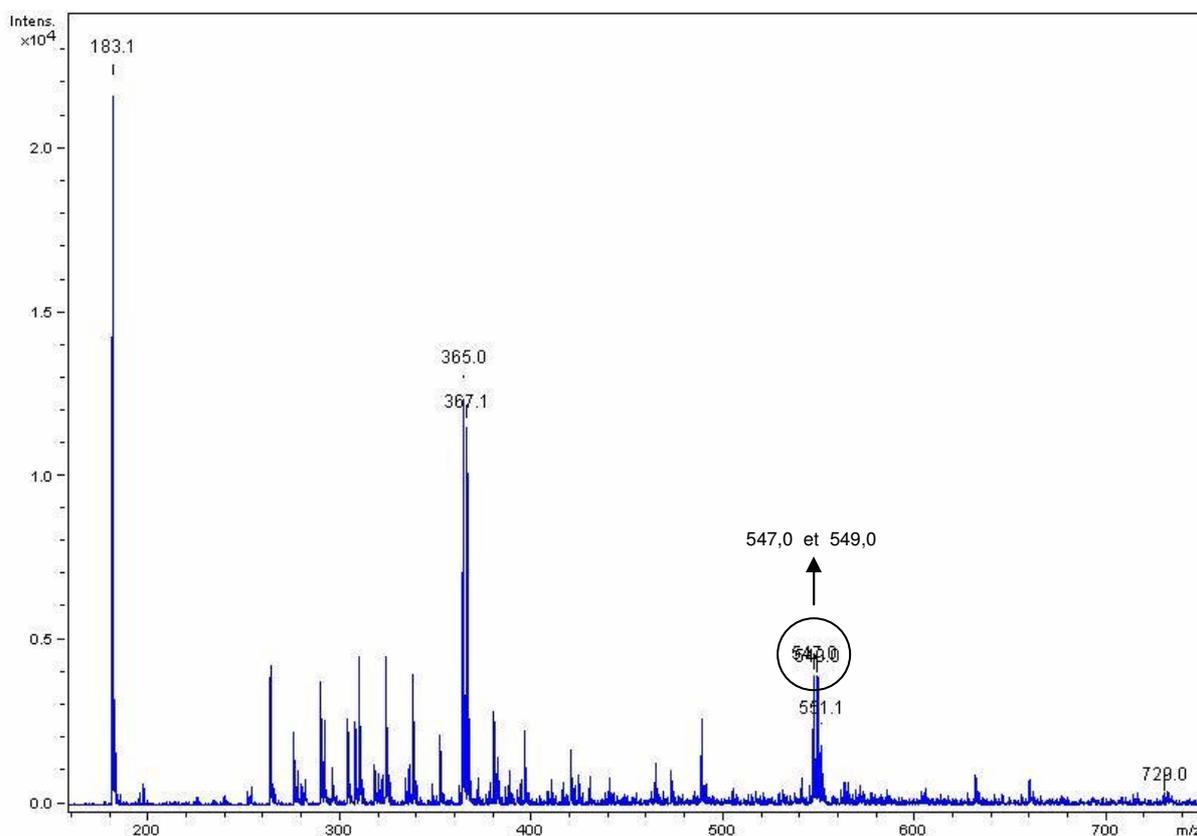


Figure II.21 : Spectre MS du mélange réactionnel AU + BP irradié

Masse molaire en m/z	Espèces envisagées
183,1	$[AU - H]^-$
365,0	$[(AU + BP) - H]^-$ et/ou $[(2AU - 2H) - H]^-$
367,1	$[(2AU) - H]^-$
547,0	$[(2AU - 2H + BP) - H]^-$ et/ou $[(AU + 2BP) - H]^-$
549,0	$[(2AU + BP) - H]^-$ et/ou $[(3AU - 2H) - H]^-$
551,1	$[(3AU) - H]^-$
729,0	$[(AU + 3BP) - H]^-$

Tableau II.2 : Espèces recensées après irradiation sous UV

Le tableau II.2 présente les espèces envisagées dans le milieu réactionnel compte tenu des valeurs de m/z détectées.

Dans la suite de cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux ions à m/z 365, 367 et 551, les autres ions à m/z 547, 549 et 729 n'apportant pas d'informations nouvelles.

II.2.2.2.1. Etude MS^2 de l'ion de masse m/z 365

La valeur m/z 365 de cet ion nous laisse supposer qu'il peut s'agir de deux espèces différentes : soit cet ion correspond au couplage d'une molécule d'acide undécènoïque avec une molécule de benzophénone, soit cet ion résulte du couplage de deux molécules d'acide undécènoïque suite à l'arrachement par la BP d'un H^\bullet sur chacune de ces molécules d'acide.

Afin de nous en assurer, nous avons analysé le mélange réactionnel par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) qui donne des masses m/z à 10^{-5} près.

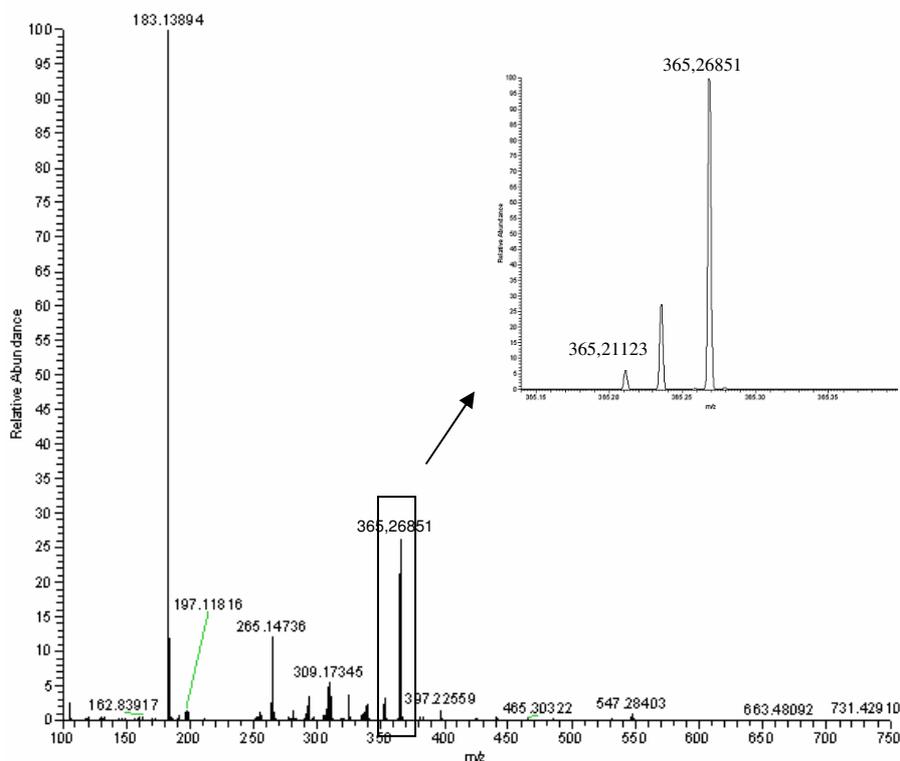


Figure II.22 : Spectre MS obtenu en HRMS du mélange réactionnel AU + BP irradié

Sur le spectre obtenu sur la figure II.22, deux ions ont particulièrement été identifiés :

- l'ion à m/z 365,21123 correspondant à la structure $[(AU + BP) - H]^-$
- l'ion à m/z 365,26851 correspondant à la structure $[(2AU - 2H) - H]^-$.

Cette analyse confirme donc bien l'existence de ces deux structures que nous allons plus précisément étudier en MS^2 .

La figure II.23 représente le spectre MS^2 de l'ion de masse m/z 365.

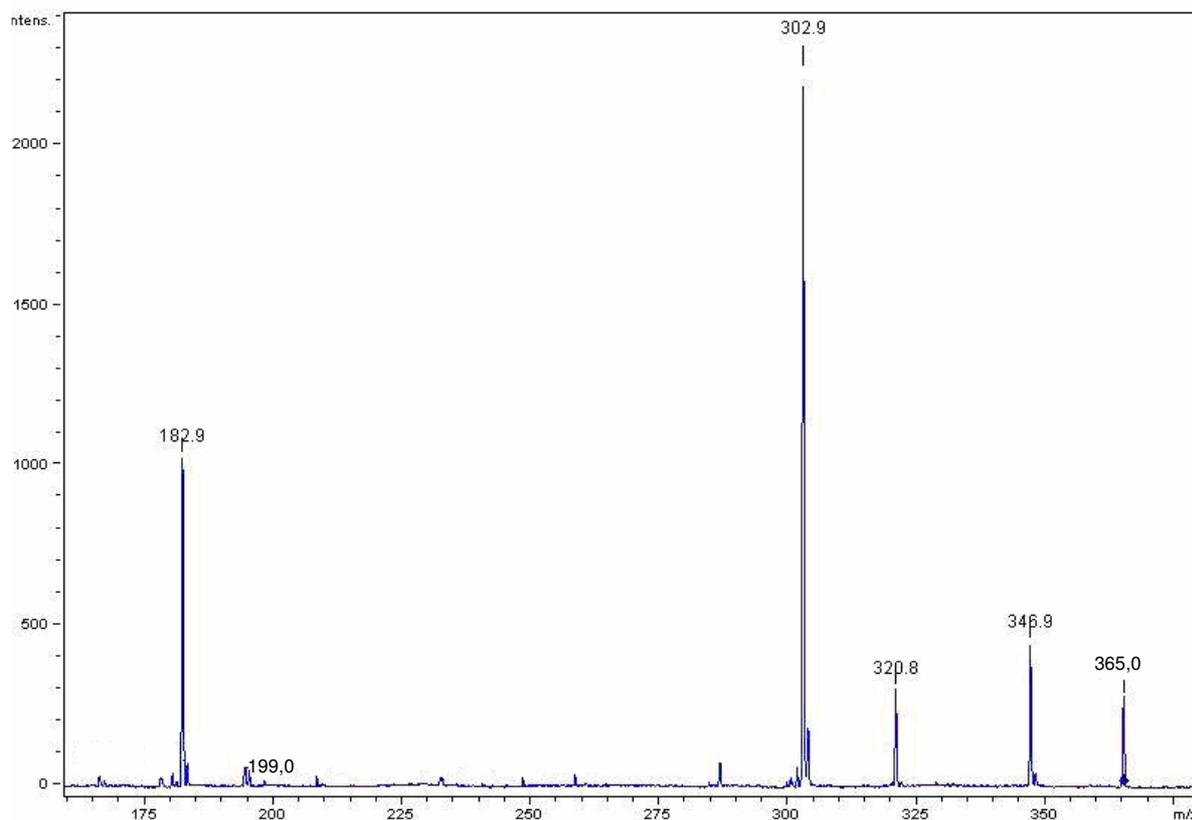
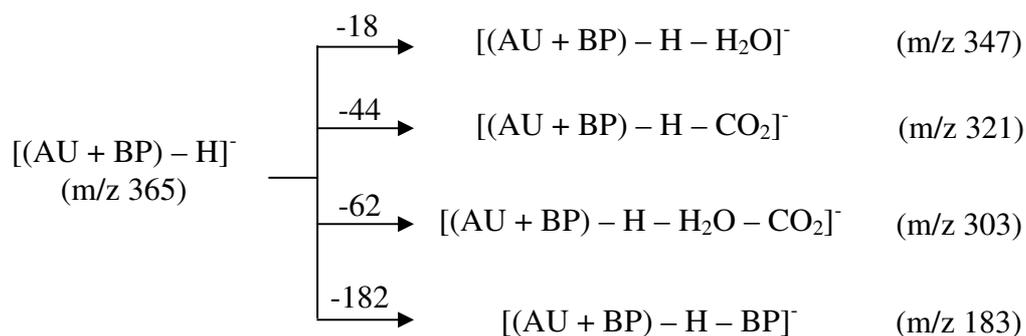


Figure II.23 : Spectre MS^2 du pic de masse m/z 365

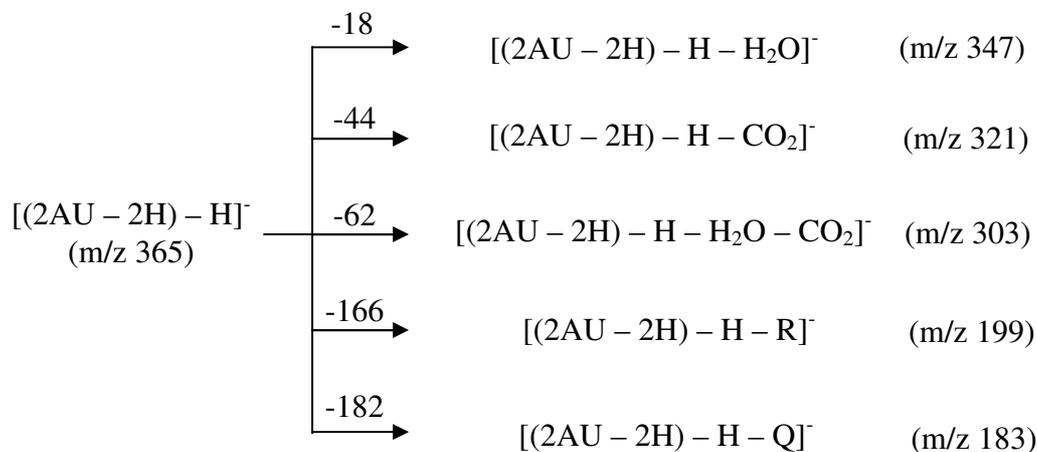
II.2.2.2.1.1. Cas de l'ion $[(AU + BP) - H]^-$

Les pics identifiés sur ce spectre MS^2 correspondent aux ions moléculaires suivants :



II.2.2.2.1.2. Cas de l'ion $[(2AU - 2H) - H]^-$

Les pics identifiés sur ce spectre MS² correspondent aux ions suivants :



Les mécanismes de perte d'H₂O et de CO₂ sont expliqués en annexe IV, et celui de perte de Q est présenté sur la figure II.25.

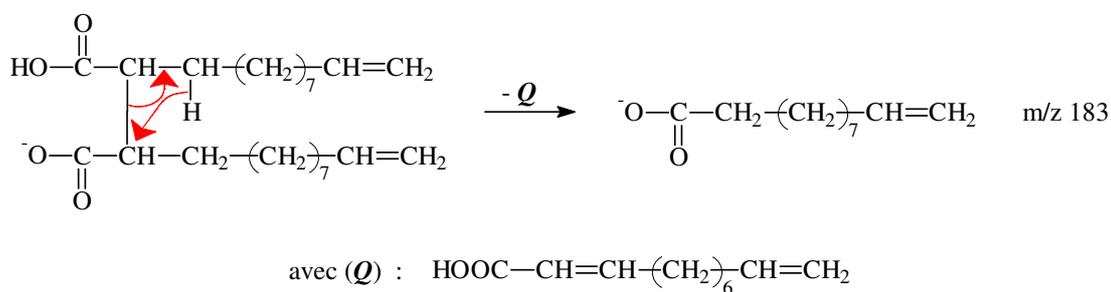


Figure II.25 : Mécanisme pour l'obtention de l'ion à m/z 183

L'ion à m/z 199 résulte de la perte d'un cétène R selon un mécanisme à 4 centres qui nécessite que le couplage entre les 2 molécules d'AU ait eu lieu entre le carbone en α de la fonction acide carboxylique pour l'une des molécules d'AU et un carbone de l'autre molécule d'AU, quelle que soit la position de celui-ci dans la chaîne aliphatique. Ce mécanisme est présenté sur la figure II.26, par exemple, pour une molécule issue du couplage de 2AU en α de la fonction acide carboxylique :

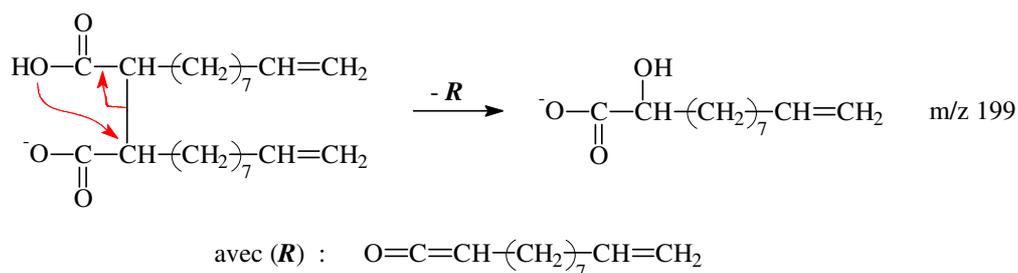


Figure II.26 : Mécanisme pour l'obtention de l'ion à m/z 199

La spectrométrie de masse ne nous permet pas, par ailleurs, de vérifier la présence de couplage entre 2AU au niveau du CH_2 allylique ou du CH_2 de la double liaison.

II.2.2.2.2. Etude MS^2 de l'ion $[(2\text{AU}) - \text{H}]^-$ à m/z 367

D'après sa masse, on peut supposer que l'ion à m/z 367 résulte d'un mécanisme de dimérisation comme illustré sur la figure II.19.

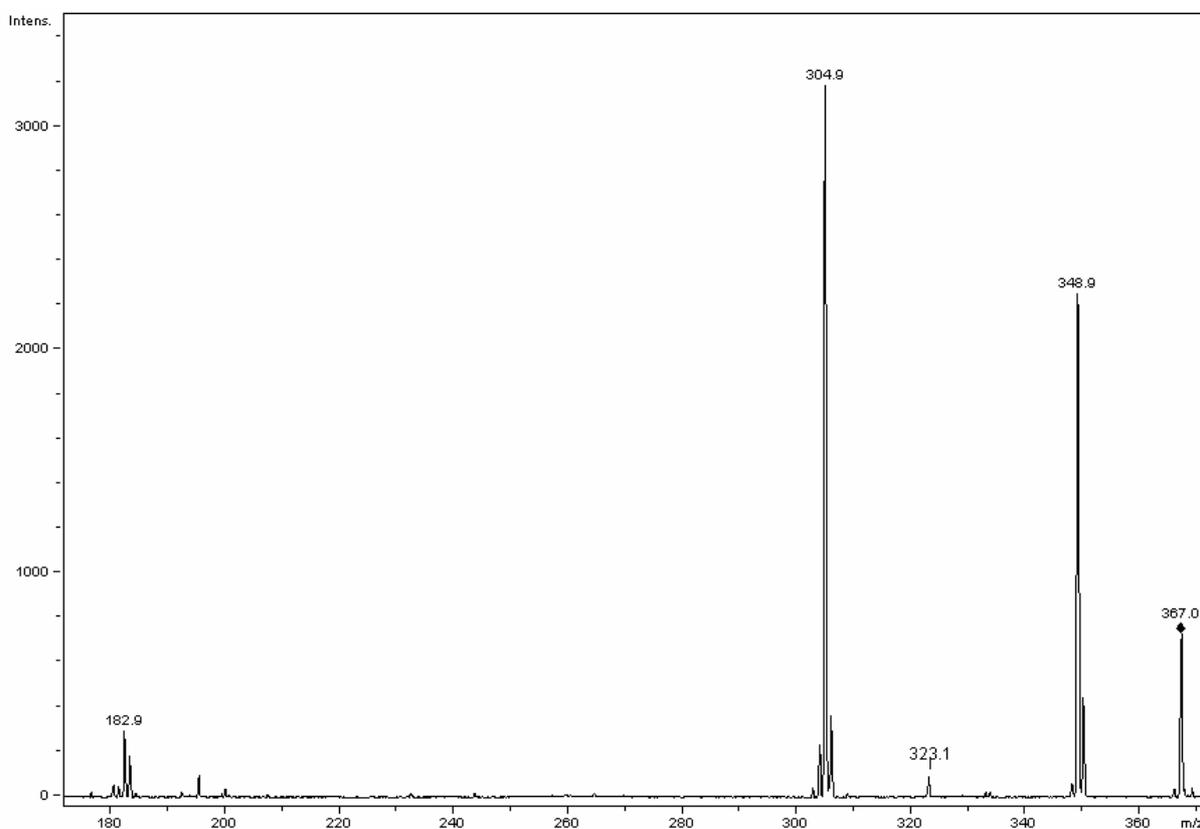
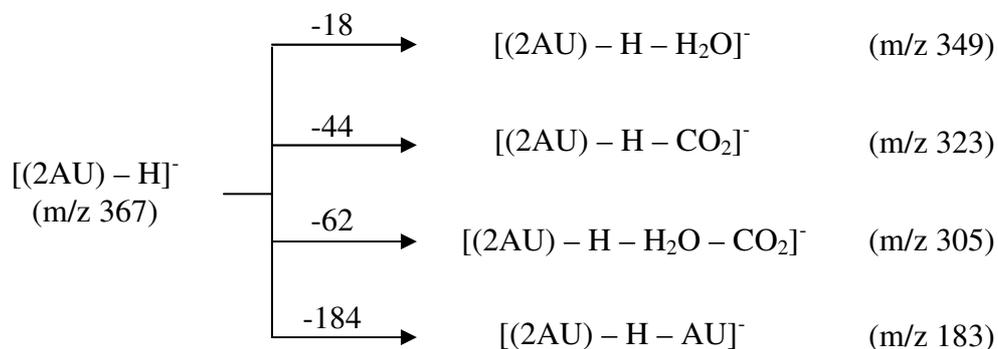


Figure II.27 : Spectre MS^2 du pic de masse m/z 367

Afin d'identifier précisément la structure de cet ion, nous avons réalisé sa dissociation. La figure II.27 présente le spectre MS^2 de l'ion à m/z 367 sur lequel ont été identifiés les ions suivants :



Les pertes d' H_2O , de CO_2 et d' AU ont déjà été expliqués auparavant (cf. annexe IV et paragraphe II.2.2.2.1.2). Cette analyse ne nous apporte donc aucune information supplémentaire quant à la localisation du H^\bullet arraché par la benzophénone.

II.2.2.2.3. Etude MS^2 l'ion $[(3AU) - H]^-$ à m/z 551

La figure II.28 présente le spectre MS^2 de l'ion à m/z 551.

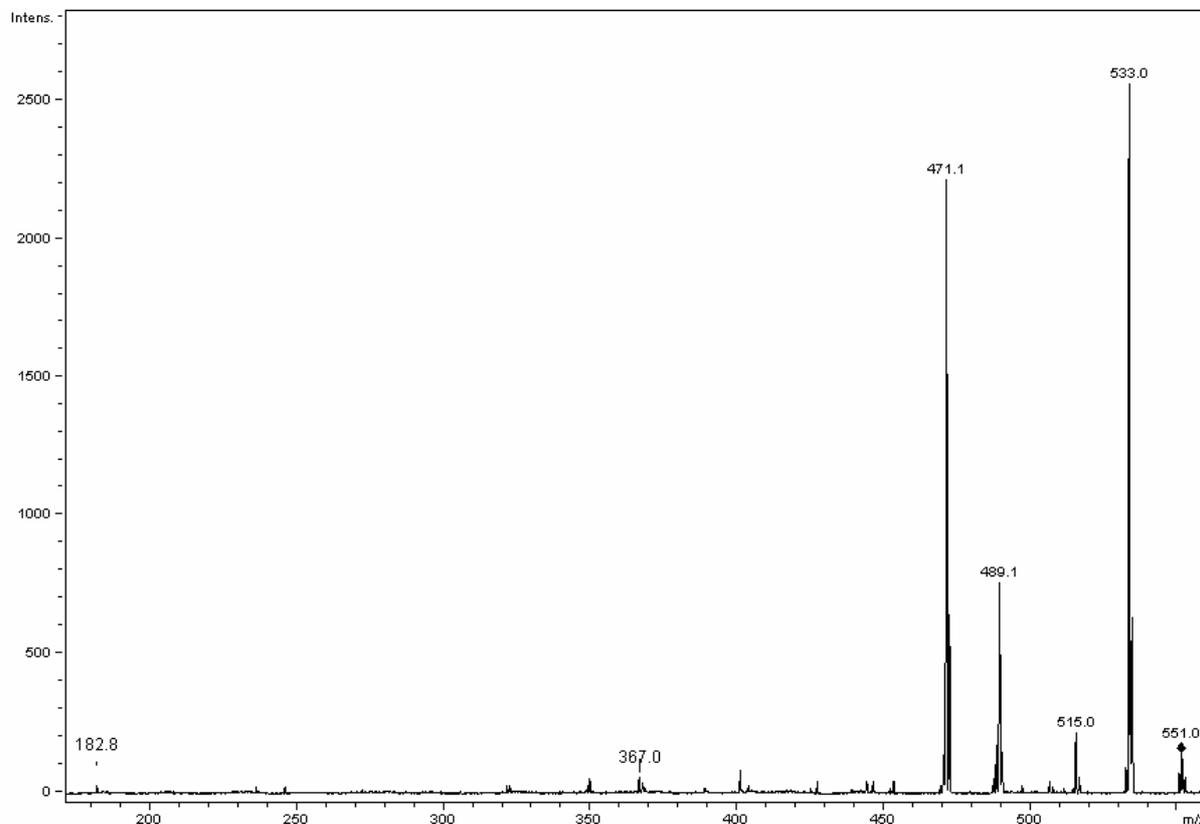
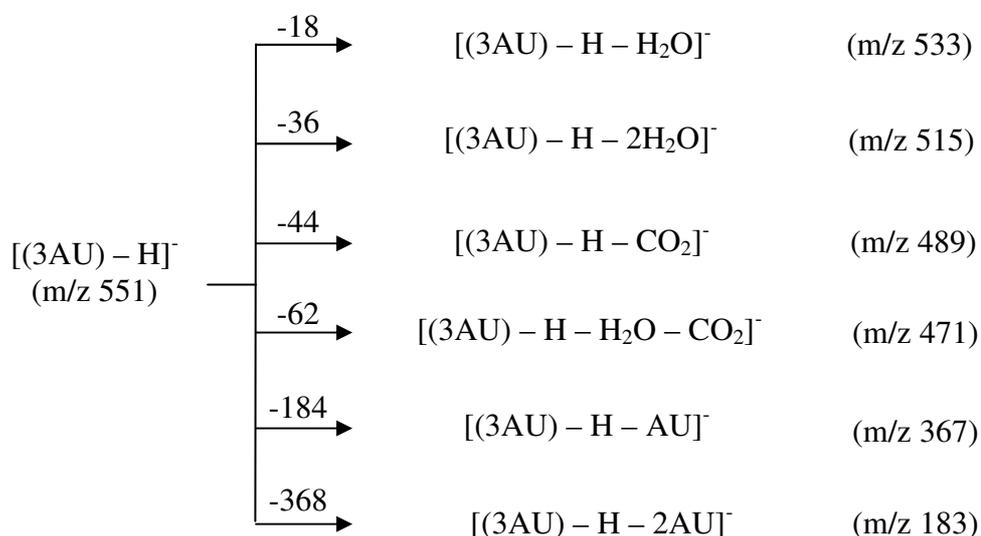


Figure II.28 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 551

Compte tenu de la masse de cet ion, on peut supposer que cette molécule résulte d'un mécanisme de trimérisation comme illustré sur la figure II.20.

Les pics identifiés sur ce spectre correspondent aux ions suivants :



Le spectre MS^2 montre des pics (m/z 471, 489, 515, 533) dus à des pertes d' H_2O ou de CO_2 (cf. annexe IV) et des pics plus petits (m/z 367 et 183) dus respectivement à la perte d'une molécule de AU et de deux molécules d'AU (cf. II.2.2.2.1.2), ce qui est compatible avec la nature des structures présentées sur la figure II.20.

II.2.2.3. Conclusion

L'étude par spectrométrie de masse de ce mélange réactionnel AU + BP confirme le fait que la benzophénone peut arracher un H^\bullet en α de la fonction acide carboxylique et de la double liaison. Toutefois, comme dans le cas de l'AL, l'arrachement d'un H^\bullet sur les autres carbones aliphatiques de la molécule n'est pas impossible.

Les molécules alors obtenues résultent soit du couplage de radicaux, soit de la réaction de polymérisation de la double liaison.

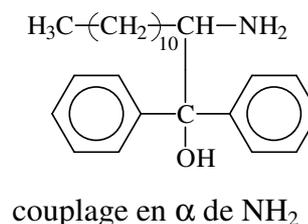
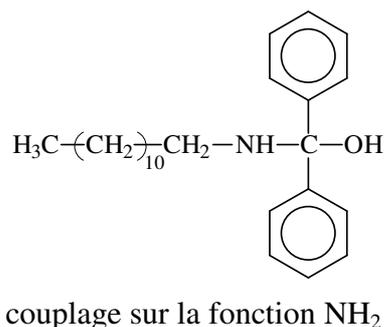
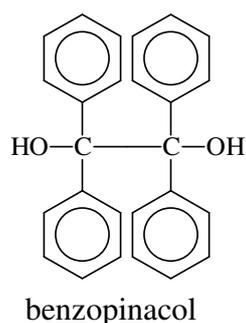
II.2.3. Cas de la dodécylamine (DDA)

II.2.3.1. Préambule

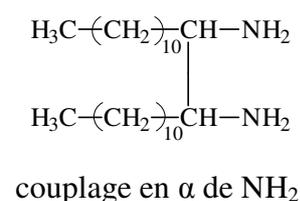
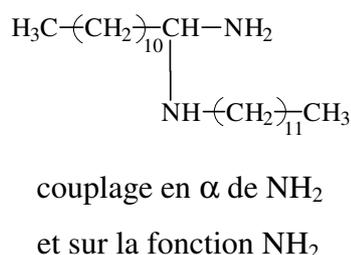
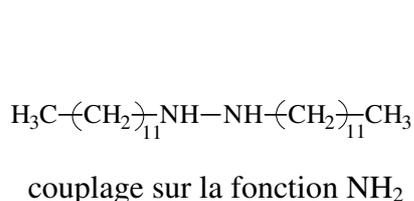
Des études réalisées par Cohen¹⁴⁻¹⁶ sur la photoréduction de la benzophénone par des amines aliphatiques ont montré qu'il se forme un radical cétyle, quelle que soit la nature de l'amine, et que des atomes d'hydrogène appartenant à la fonction amine et à la chaîne carbonée peuvent être arrachés lors de la réaction photochimique.

Par conséquent, on peut au moins envisager, dans le milieu réactionnel, la présence des molécules suivantes :

- la molécule de benzopinacol et les molécules de type (DDA + BP) issues du couplage entre DDA et BP :



- les molécules du type (2DDA - 2H) issues du couplage entre 2DDA :



II.2.3.2. Résultats

La dodécylamine étant une espèce ionisable sous forme d'ion ammonium, nous avons cette fois travaillé en mode ESI+. Le spectre MS obtenu est présent sur la figure II.29.

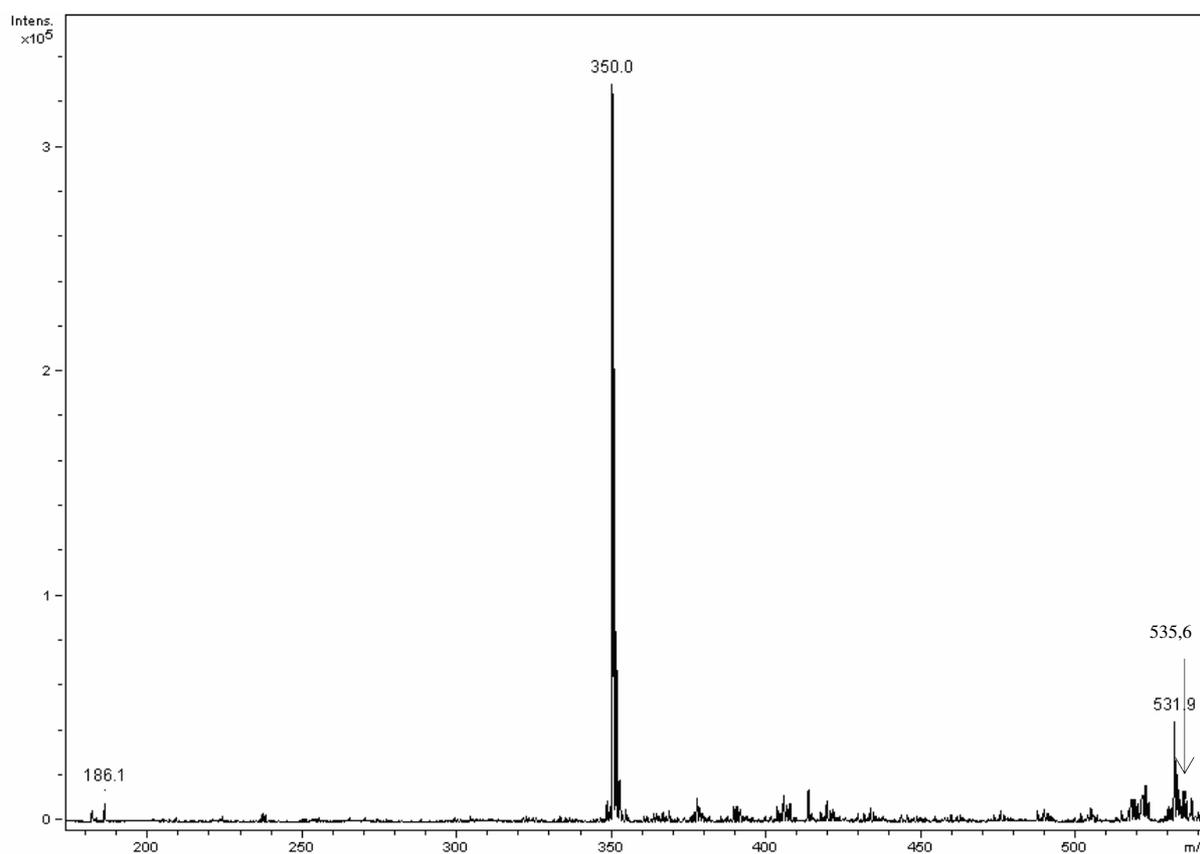


Figure II.29 : Spectre MS du mélange réactionnel DDA + BP irradié

Nous avons alors identifié les ions suivants :

Masse molaire en m/z	Espèces envisagées
186,2	$[\text{DDA} + \text{H}]^+$
350,4	$[(\text{DDA} + \text{BP}) + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$
531,7	$[(\text{DDA} + 2\text{BP}) + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$
535,6	$[(2\text{DDA} + \text{BP}) + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$

Tableau II.3 : Espèces recensées après irradiation sous UV

II.2.3.2.1. Etude MS^2 l'ion $[(\text{DDA} + \text{BP}) + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$ à m/z 350

La masse de cet ion nous laisse supposer qu'il correspond à une molécule résultant du couplage d'une molécule de dodécylamine et d'une molécule de benzophénone accompagné de la perte d'une molécule d'eau.

La figure II.30 présente le spectre MS^2 de l'ion à m/z 350.

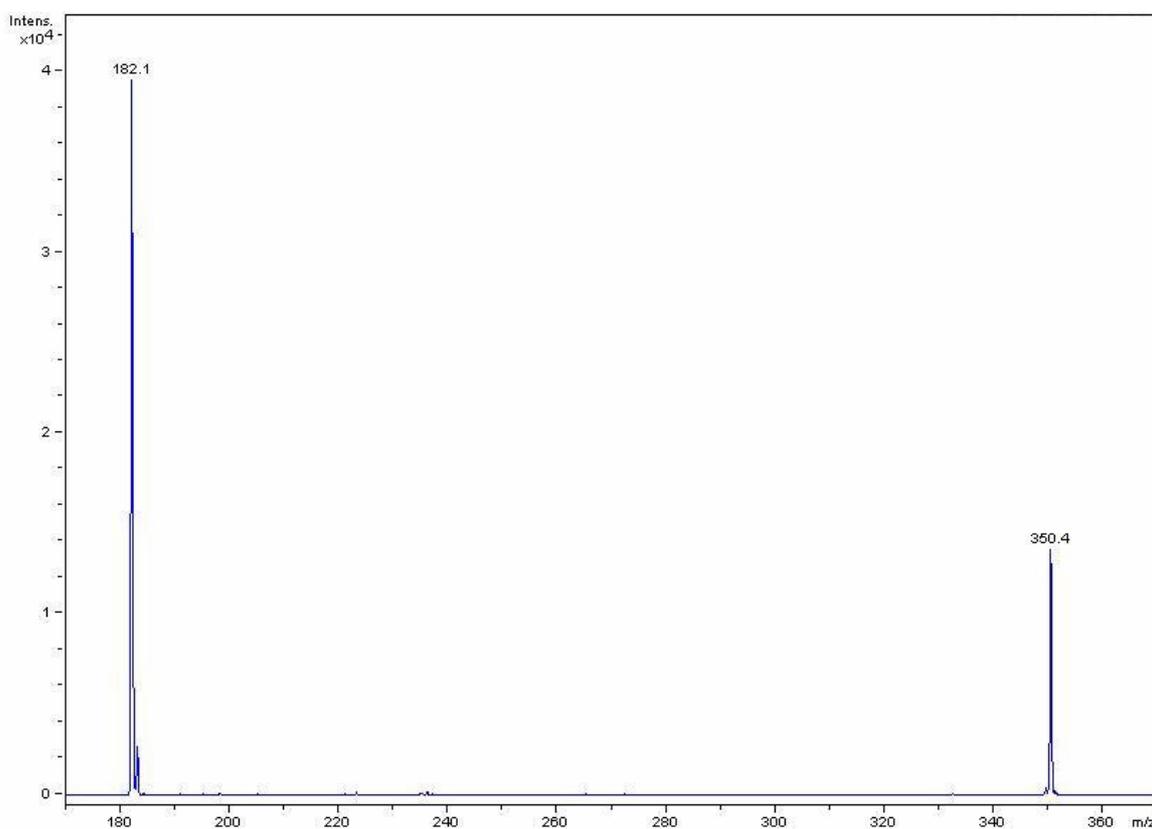


Figure II.30 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 350

Ce spectre révèle que l'ion se dissocie en une espèce unique de masse m/z 182 qui ne peut être obtenue que si le couplage entre la BP et la DDA a eu lieu sur l'atome N de la fonction amine, comme le montre la figure II.31.

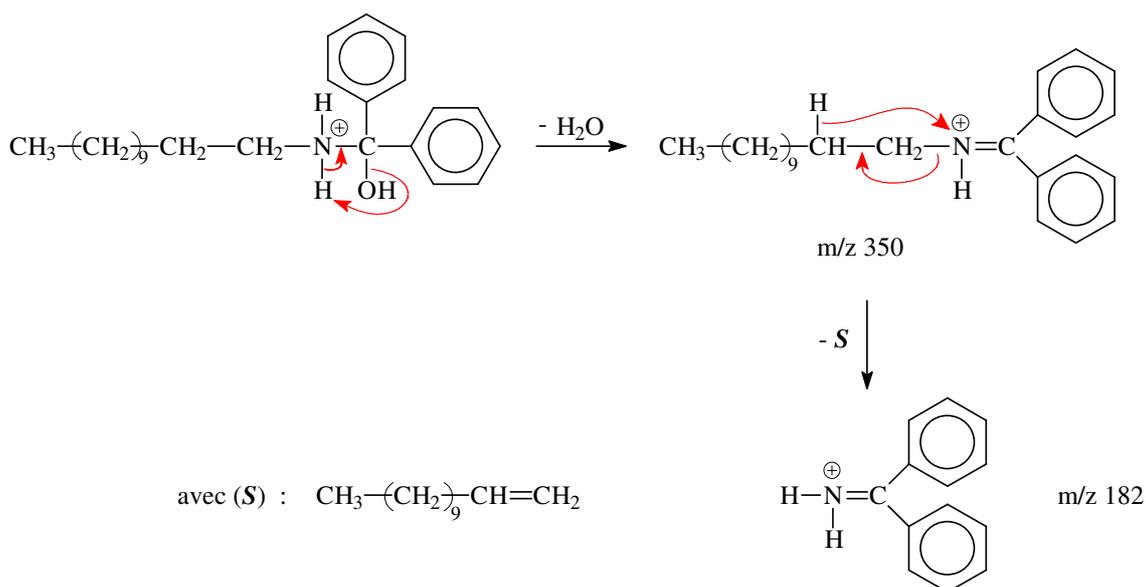


Figure II.31 : Mécanisme pour l'obtention de l'ion à m/z 182

II.2.3.2.2. Etude MS² de l'ion [(DDA + 2BP) + H - H₂O]⁺ à m/z 532

La masse de cet ion nous laisse supposer qu'il résulte d'un couplage entre une molécule de dodécylamine et deux molécules de benzophénone accompagné de la perte d'une molécule d'eau. Compte tenu du paragraphe précédent, on peut penser que le couplage de deux molécules de BP se fera sur l'atome d'azote de la DDA, et peut être également sur la chaîne alkyle de la DDA.

La figure II.32 ci-dessous présente le spectre MS² obtenu.

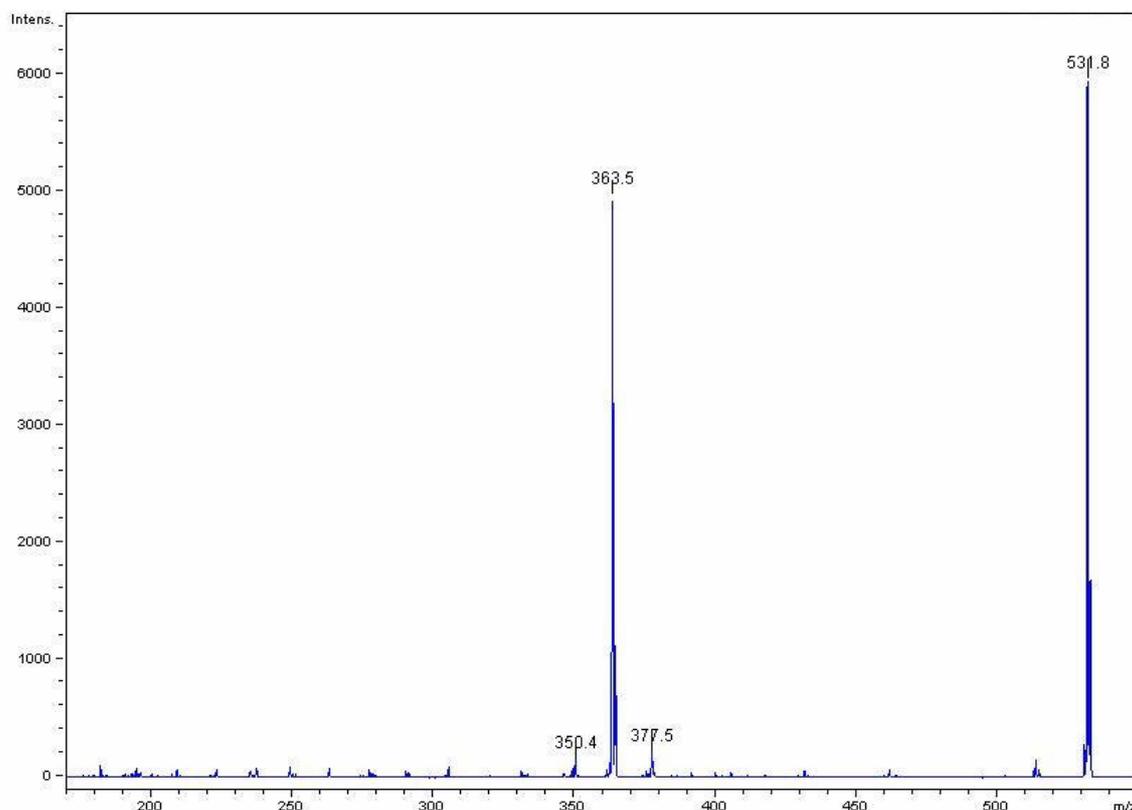
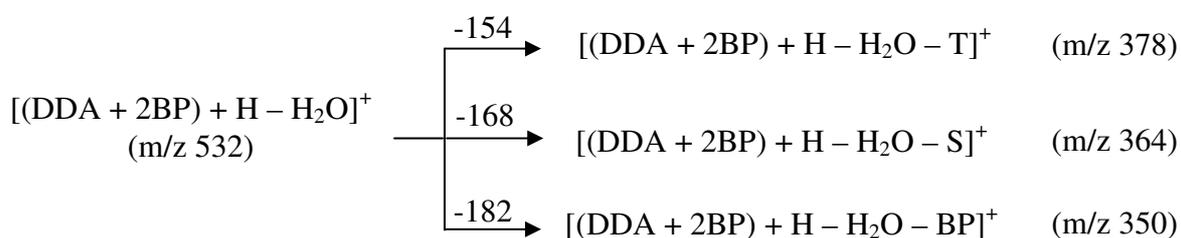


Figure II.32 : Spectre MS² de l'ion à m/z 532

Les pics identifiés sur ce spectre correspondent aux ions suivants :



Le mécanisme de perte de BP a déjà été vu précédemment (cf. II.2.1.2.1).

Il est tout d'abord à noter que les deux molécules de BP ne peuvent en aucun cas être couplées toutes les deux sur le carbone en α de l'atome d'azote (en raison de l'impossibilité d'éliminer une molécule d'eau).

Par ailleurs, comme nous l'avons vu précédemment, la perte de l'alcène S ne peut se justifier que si les 2 molécules de BP sont couplées avec la DDA au niveau de l'atome d'azote (figure II.33).

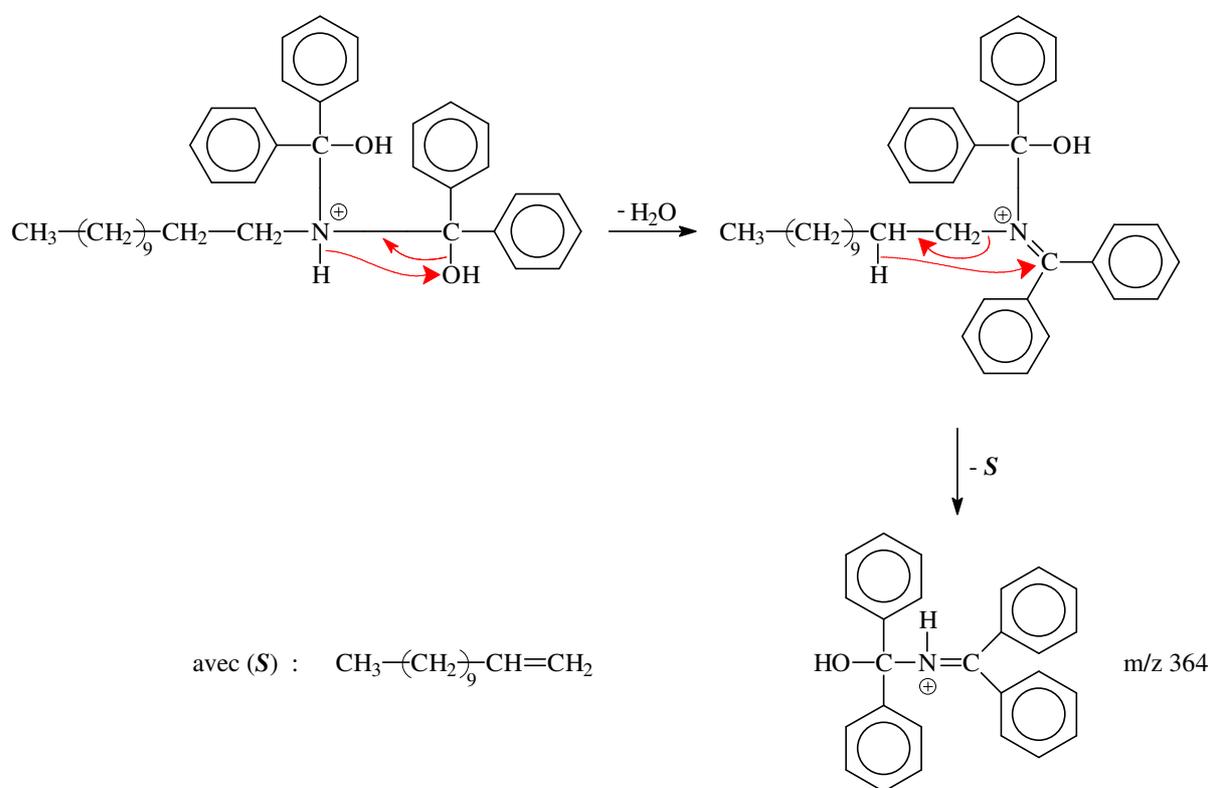


Figure II.33 : Mécanismes d'obtention de l'ion à m/z 364

Enfin, la perte de T ne peut se justifier que si au moins une molécule de BP s'est couplée avec la DDA en α de l'atome d'azote comme le montre la figure II.34. L'absence de perte d'alcène de masse plus faible montre que les couplages sur les autres carbones de la DDA sont peu probables.

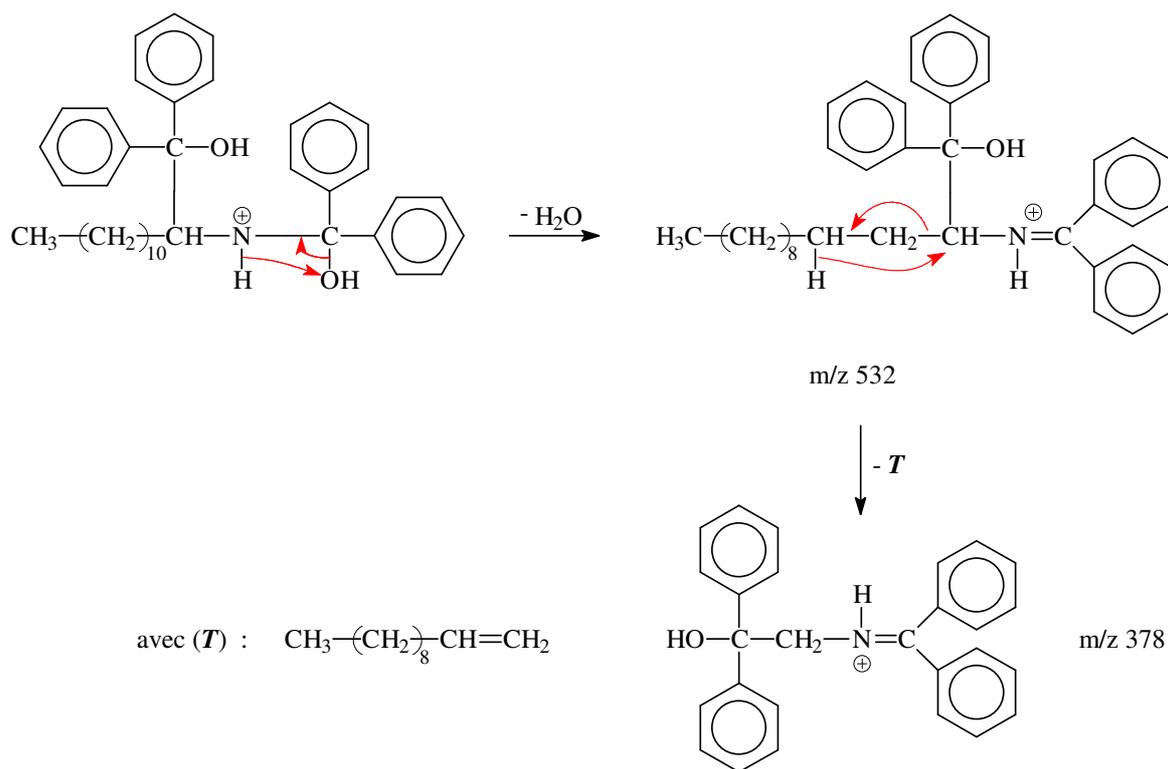


Figure II.34 : Mécanismes d'obtention de l'ion à m/z 378

II.2.3.2.3. Etude MS² de l'ion [(2DDA + BP) + H - H₂O]⁺ à m/z 535

La masse de cet ion nous laisse supposer qu'il résulte d'un couplage entre deux molécules de dodécylamine et une molécule de benzophénone. Or, lors de l'analyse répétée du mélange réactionnel, nous avons constaté une variation de l'intensité de ce pic alors que tous les autres restaient constants. Ceci est généralement significatif de l'existence d'un complexe.

Afin de s'en assurer, nous avons augmenté la tension de cône Vn (cf annexe IV) lors de l'analyse MS. Cette augmentation a pour conséquence la diminution de l'intensité du pic (figures II.35 et II.36), confirmant qu'il s'agit bien d'un complexe.

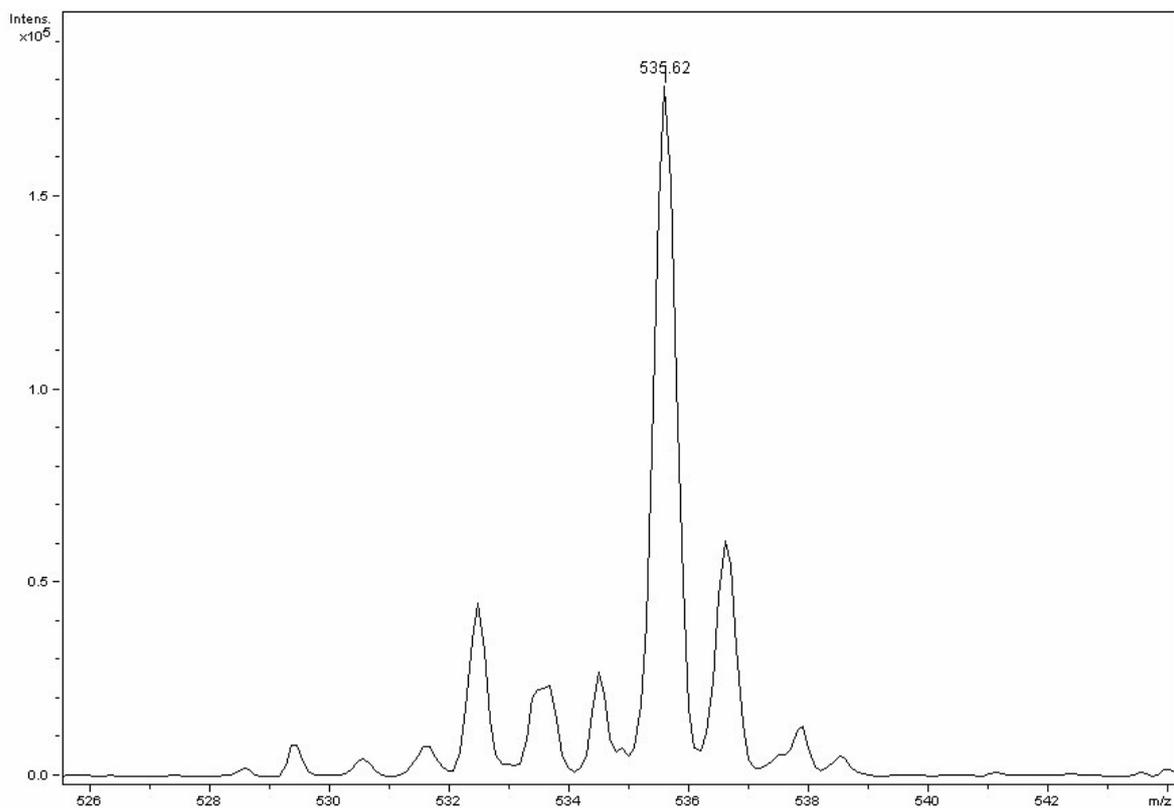


Figure II.35 : Spectre MS du mélange réactionnel. $V_n = 72V$

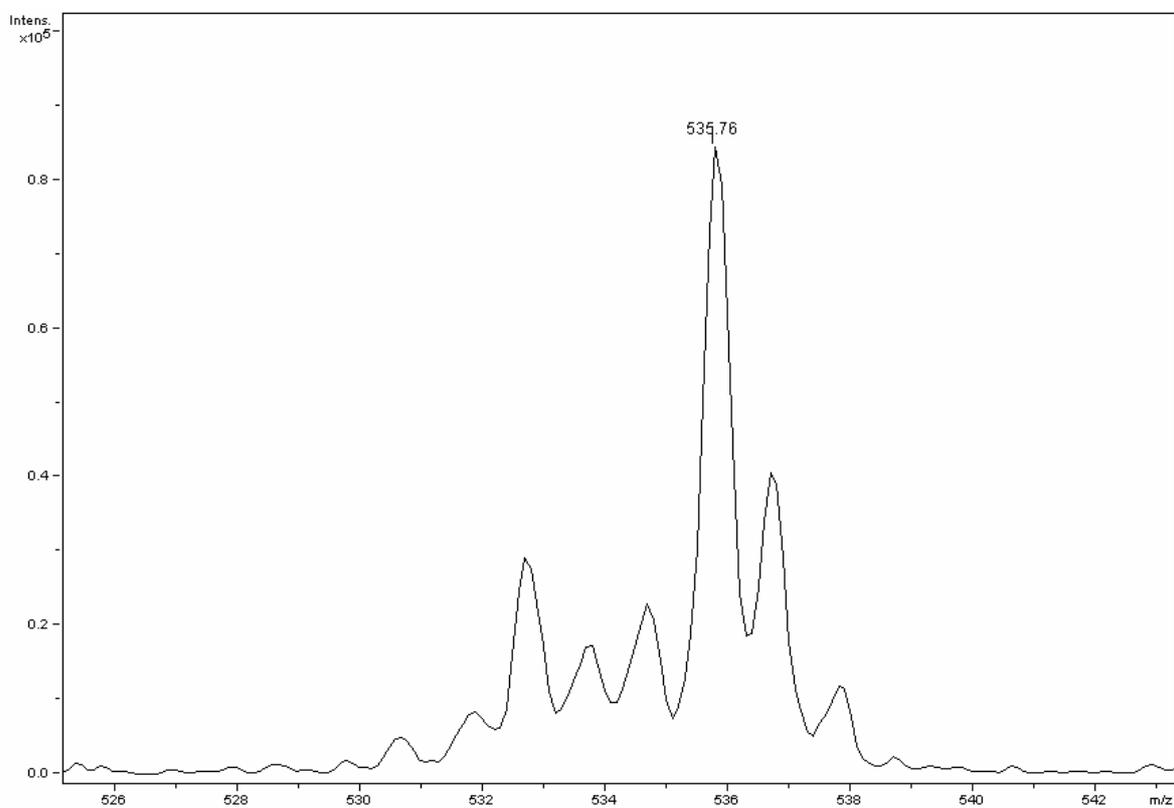


Figure II.36 : Spectre MS du mélange réactionnel. $V_n = 82V$

Compte tenu de la masse de ce complexe, celui-ci pourrait, par exemple, avoir la structure suivante, la charge pouvant être délocalisée sur les noyaux aromatiques et l'ion H^+ solvaté entre les 2 atomes d'azote :

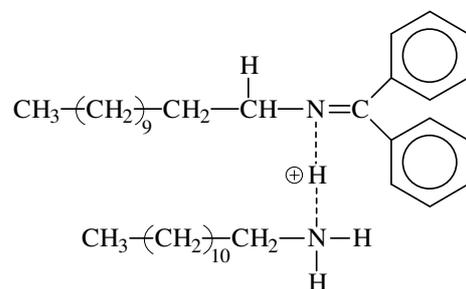


Figure II.37 : Structure du complexe

II.2.3.3. Conclusion

L'étude par spectrométrie de masse de ce mélange réactionnel DDA+BP nous indique, que la benzophénone peut arracher un H^\bullet sur l'atome d'azote et en α de celui-ci.

Contrairement au cas des deux molécules modèles précédentes, on peut exclure la possibilité pour la BP d'arracher les H présents sur les autres carbones de la DDA.

Par ailleurs, lorsque deux molécules de BP sont couplées à la DDA, ce couplage peut avoir lieu deux fois sur l'atome d'azote, une fois sur l'atome d'azote et une fois en α de l'atome d'azote, mais jamais deux fois en α de l'atome d'azote. Il est également à noter que le couplage d'une seule molécule de BP en α de la fonction amine n'est pas observé.

En revanche, nous n'avons aucune preuve de l'existence d'un couplage entre deux molécules de dodécylamine.

Il ressort donc de cette étude que la fonction amine constitue un site privilégié d'arrachement de H^\bullet pour la BP.

II.2.4. Cas de l'amide saturé (AS)

II.2.4.1. Preamble

Compte tenu des résultats précédents, on peut a priori envisager que l'arrachement d'un H[•] par la BP se fera en α de la fonction amide ou sur l'atome d'azote de la molécule modèle. Les produits obtenus après irradiation peuvent donc résulter de couplages entre 2BP, BP et AS, 2AS.

II.2.4.2. Résultats

L'analyse par spectrométrie de masse du mélange réactionnel amide saturé + benzophénone en mode ESI+ nous a donné le spectre MS de la figure II.38.

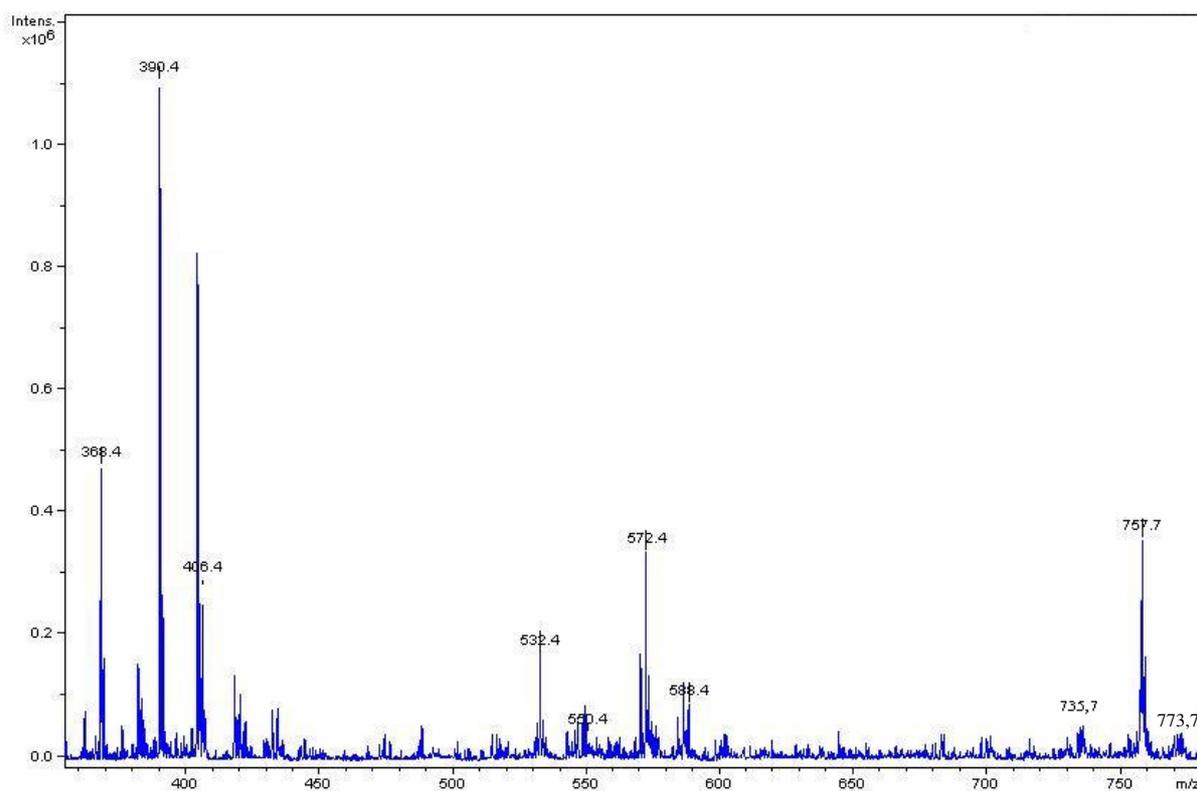


Figure II.38 : Spectre MS du mélange réactionnel AS+BP irradié

Les pics détectés pourraient correspondre aux ions dans le tableau II.4 suivant :

Masse molaire en m/z	Espèce envisagées
368,4	$[\text{AS} + \text{H}]^+$
390,4	$[\text{AS} + \text{Na}]^+$
406,4	$[\text{AS} + \text{K}]^+$
532,4	$[(\text{AS} + \text{BP}) + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$
550,4	$[(\text{AS} + \text{BP}) + \text{H}]^+$
572,4	$[(\text{AS} + \text{BP}) + \text{Na}]^+$
588,4	$[(\text{AS} + \text{BP}) + \text{K}]^+$
735,7	$[(2\text{AS}) + \text{H}]^+$
757,7	$[(2\text{AS}) + \text{Na}]^+$
773,7	$[(2\text{AS}) + \text{K}]^+$

Tableau II.4 : Espèces recensées après irradiation sous UV

En raison de la faible basicité en phase gazeuse de l'amide, on peut observer trois ions pour une même espèce M : $[\text{M} + \text{H}]^+$, $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $[\text{M} + \text{K}]^+$.

Par ailleurs, les ions à m/z 735, 757 et 773 correspondent à un complexe entre 2AS vraisemblablement en raison de liaison(s) hydrogène entre 2 groupements amide (vérifié par l'effet de la variation de la tension de cône sur l'intensité du pic).

Par conséquent, pour déterminer la position du ou des H^\bullet arraché(s), nous avons fragmenté uniquement l'ion à m/z 532, les ions à m/z 550, 572, 588 étant exactement les mêmes que celui à m/z 532, à la perte de molécule d'eau et au cation près.

Nous avons supposé que l'ion à m/z 532 résulte du couplage d'une molécule d'AS avec une molécule de benzophénone accompagné de la perte d'une molécule d'eau.

La figure II.39 présente le spectre MS^2 de l'ion à m/z 532.

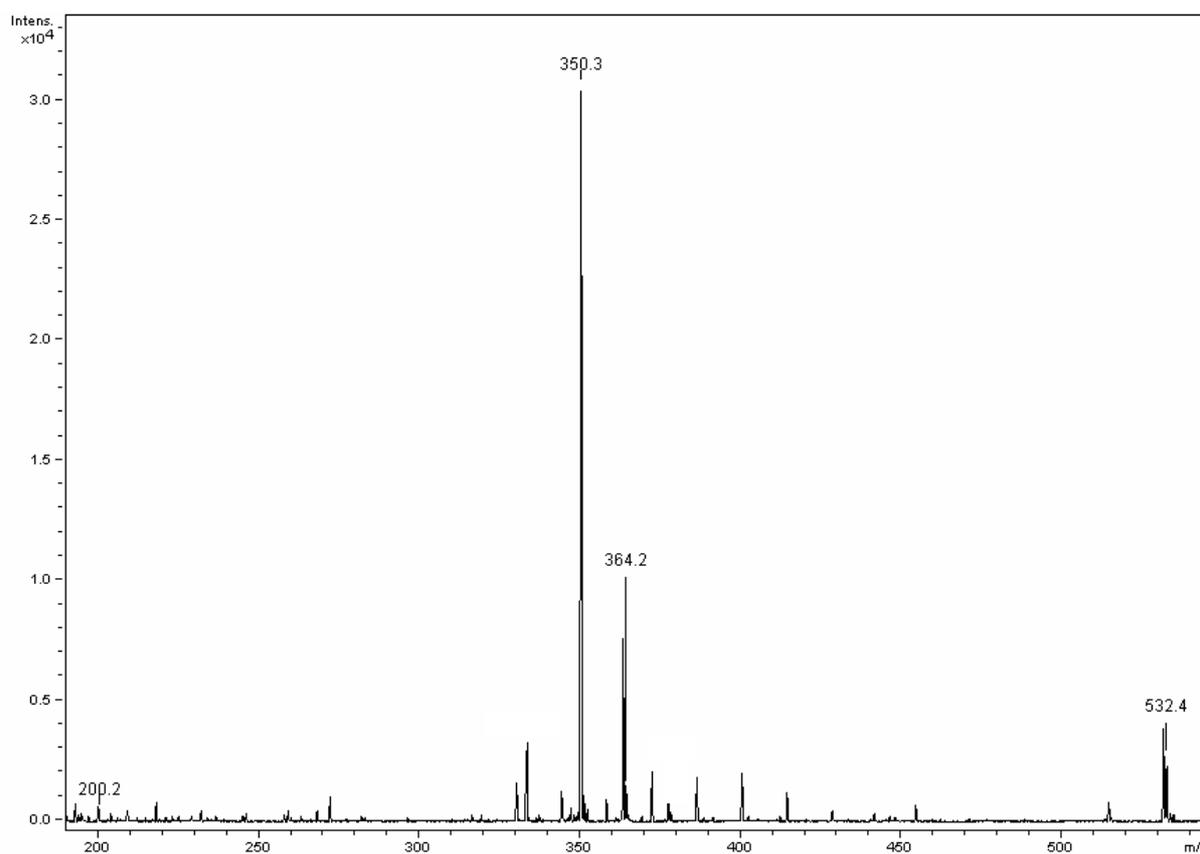
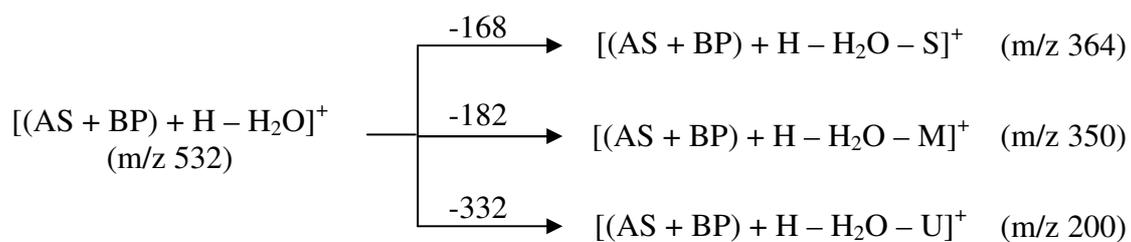


Figure II.39 : Spectre de masse de MS² de l'ion à m/z 532

Les pics identifiés sur ce spectre correspondent aux ions suivants :



La perte des molécules S et M s'explique si la BP est liée à l'atome d'azote du pont amide, comme le montre la figure II.40.

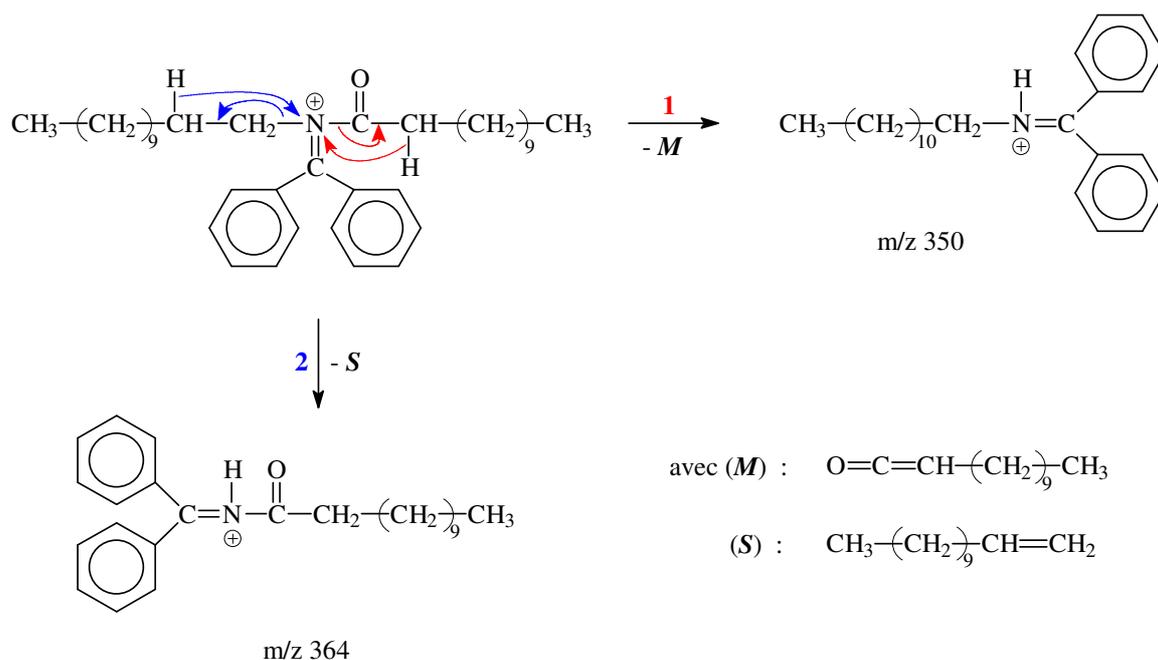


Figure II.40 : Mécanisme d'obtention de l'ion à m/z 350 et 364

La perte des molécules *M* et *U* s'explique si la BP s'est liée au carbone situé en α de l'atome d'azote du pont amide, comme le montre la figure II.41.

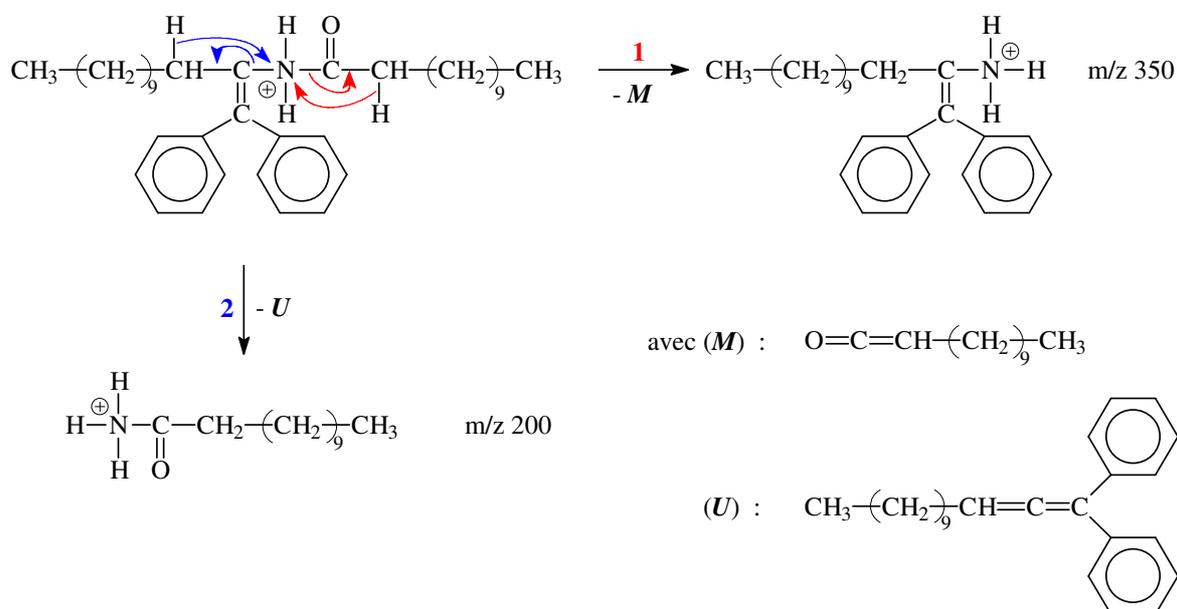


Figure II.41 : Mécanisme d'obtention des ions à m/z 200 et 350

Enfin, l'absence de l'ion à m/z 392, qui serait obtenu comme montré sur la figure II.42, est en défaveur d'un couplage de la BP en α du carbonyle du pont amide.

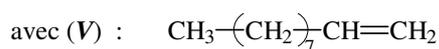
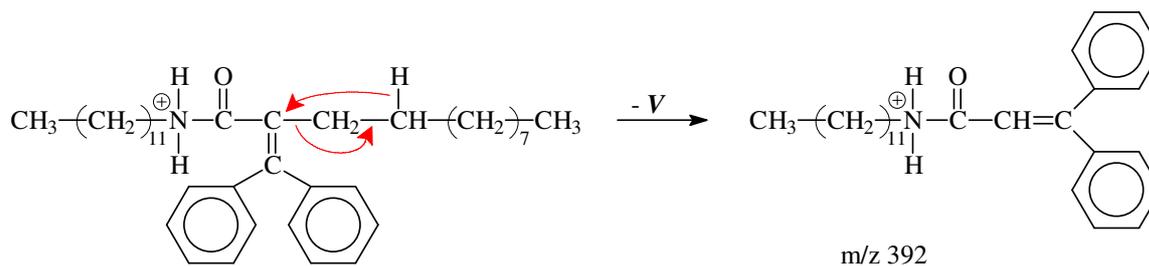


Figure II.42 : Mécanisme d'obtention de l'ion à m/z 392

Ces résultats montrent enfin que tous les autres carbones de la chaîne en β , γ , δ ... du pont amide ne sont pas, ou peu, impliqués dans des réactions de couplage.

Afin de confirmer la structure des ions à m/z 350 obtenus par fragmentation de l'ion à m/z 532, nous avons réalisé sa dissociation en analyse MS^3 (figure II.43).

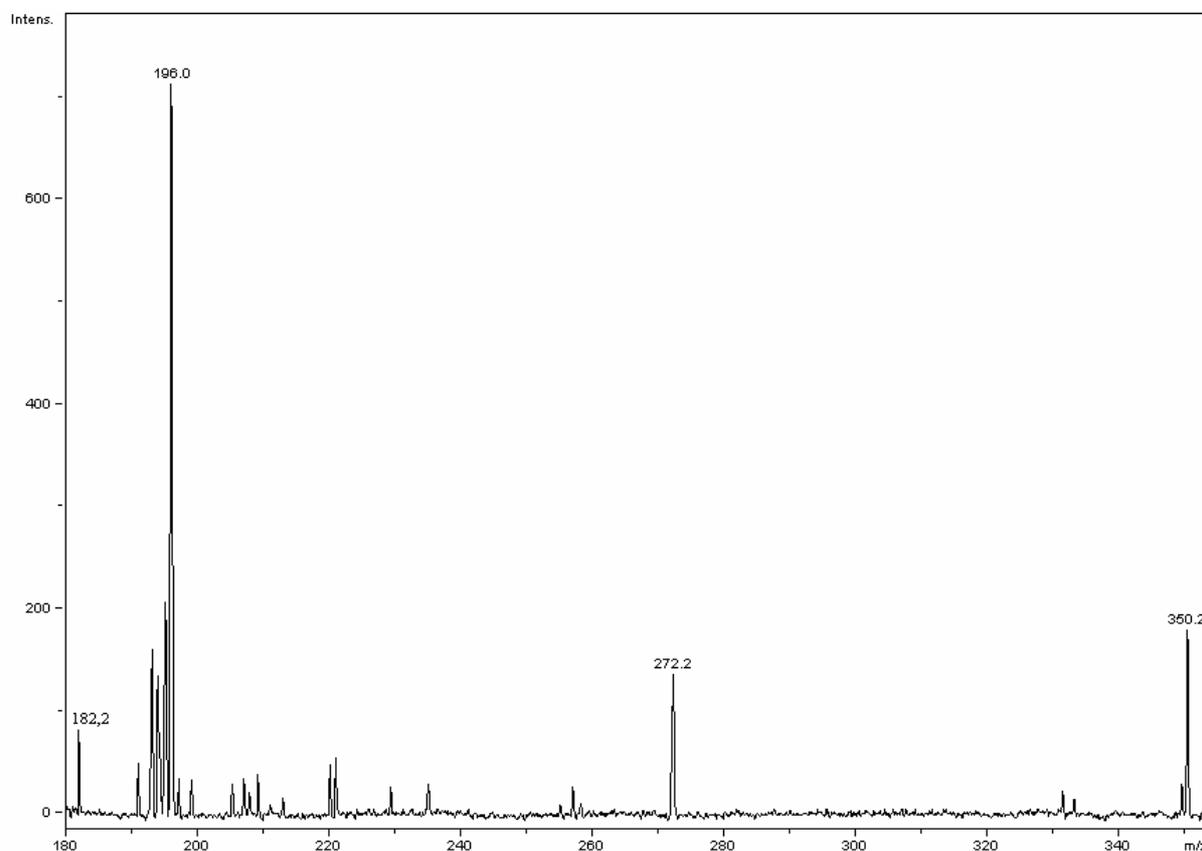


Figure II.43 : Spectre MS^3 de l'ion à m/z 350

Il en résulte l'existence de molécules issues du couplage entre BP et AS. En revanche, la spectrométrie de masse ne nous a pas permis de mettre en évidence l'existence du couplage entre 2 molécules d'AS.

II.2.5. Cas de l'amide insaturé (AI)

II.2.5.1. Préambule

Les conclusions tirées précédemment dans le cas de l'amide saturé restent valables pour l'amide insaturé, à savoir, la possibilité pour la BP d'arracher un H[•] sur et/ou en α de l'atome d'azote. L'AI possède, par ailleurs, un CH₂ allylique qui peut réagir avec la BP, comme cela a été montré avec l'acide undécénoïque.

Par conséquent, les produits envisageables dans le milieu réactionnel sont au moins les suivants : BP-BP, BP-AI, AI-AI par couplage ou dimérisation.

II.2.5.2. Résultats

Cette étude a été réalisée en mode ESI+. Le spectre MS associé à ce mélange irradié est présenté sur la figure II.45 et le tableau II.5 présente les ions identifiés sur ce spectre.

Masse molaire en m/z	Espèces envisagées
352,4	[AI + H] ⁺
374,3	[AI + Na] ⁺
534,0	[(AI + BP) + H] ⁺
556,4	[(AI + BP) + Na] ⁺
703,6	[(2AI) + H] ⁺
725,6	[(2AI) + Na] ⁺

Tableau II.5 : Espèces recensées après irradiation sous UV

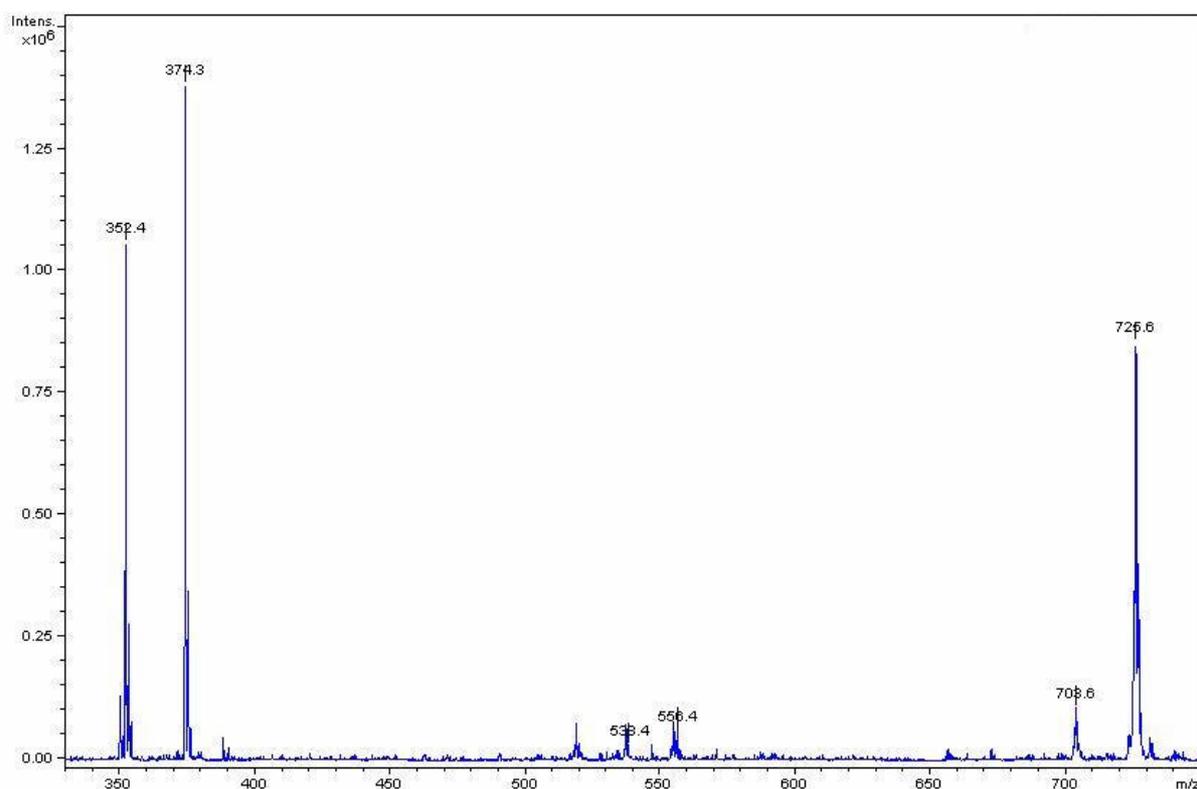


Figure II.45 : Spectre MS du mélange réactionnel AI + BP irradié

Les ions à m/z 703 ou 725 peuvent correspondre à des complexes entre deux molécules d'AI et/ou à des dimères d'AI. La diminution de l'intensité du pic par augmentation de la tension de cône prouve que le complexe 2AI existe. En revanche, nous n'avons aucune certitude sur l'existence du dimère, la MS^2 ne permettant pas d'avoir plus d'informations.

Le seul ion nous ayant donné des informations sur sa structure est l'espèce à m/z 556. Ainsi la figure II.46 présente le spectre de masse MS^2 de l'ion m/z 556 que nous avons supposé être issu du couplage d'une molécule d'amide insaturé avec une molécule de benzophénone.

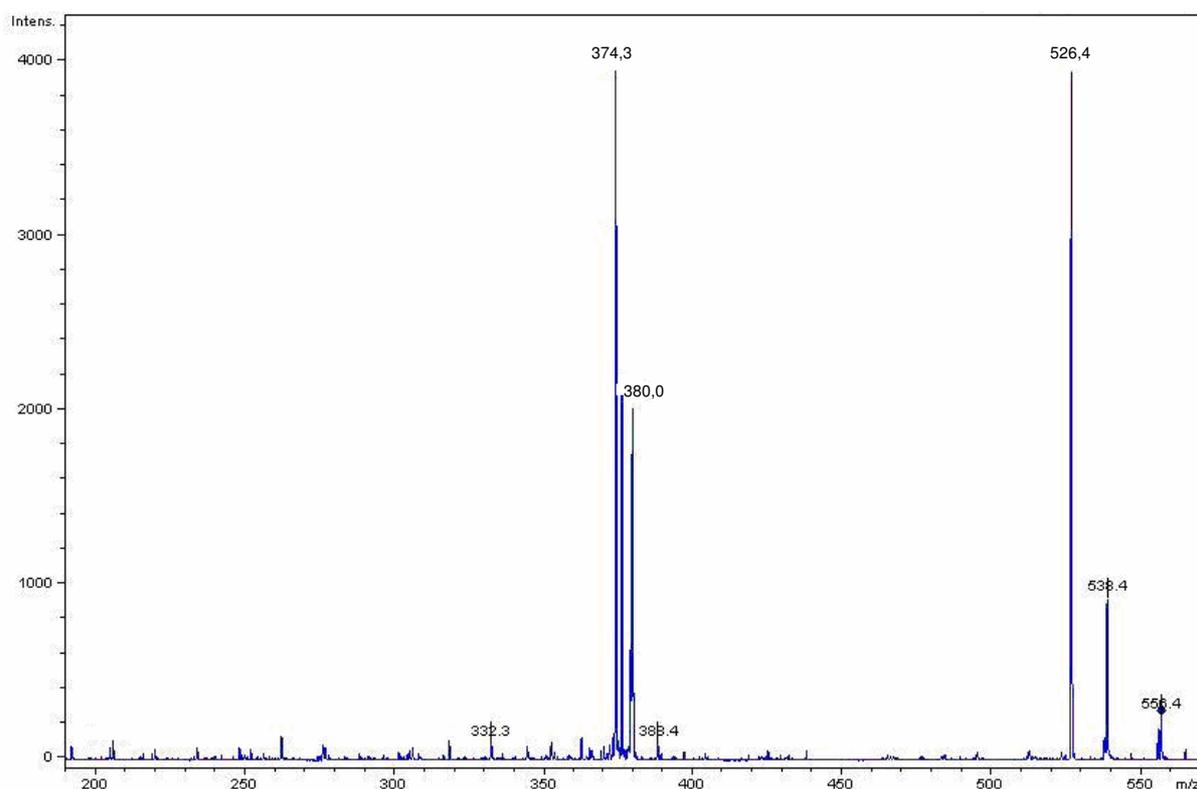
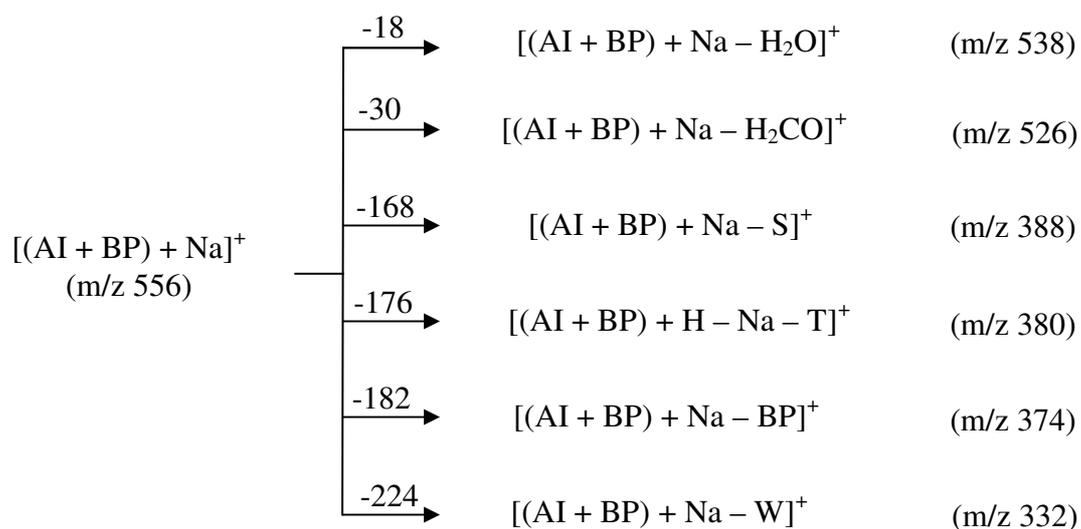


Figure II.46 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 556

Les pics identifiés sur ce spectre correspondent aux ions suivants :



Le mécanisme de perte d'eau est expliqué en annexe IV et la perte de BP est expliquée dans le paragraphe II.2.1.2.1. La perte de molécule de formaldéhyde a déjà été observée sur des composés carbonylés mais le mécanisme de perte n'est pas encore clairement défini¹⁷⁻¹⁹.

La perte de l'alcène S résulte de la dissociation d'un ion issu du couplage de la BP sur l'atome d'azote du pont amide (cf. II.2.4). La perte de l'alcène T résulte de la dissociation d'un ion issu du couplage de la BP sur le carbone en α de l'atome d'azote du pont amide (cf. II.2.4). Du fait de sa plus grande basicité en phase gazeuse, cet ion échange le cation Na^+ contre H^+ .

En revanche, la perte de l'alcène W signifie que l'ion à m/z 332 résulte du couplage de la BP sur un des carbones du radical allylique comme le montre la figure II.47.

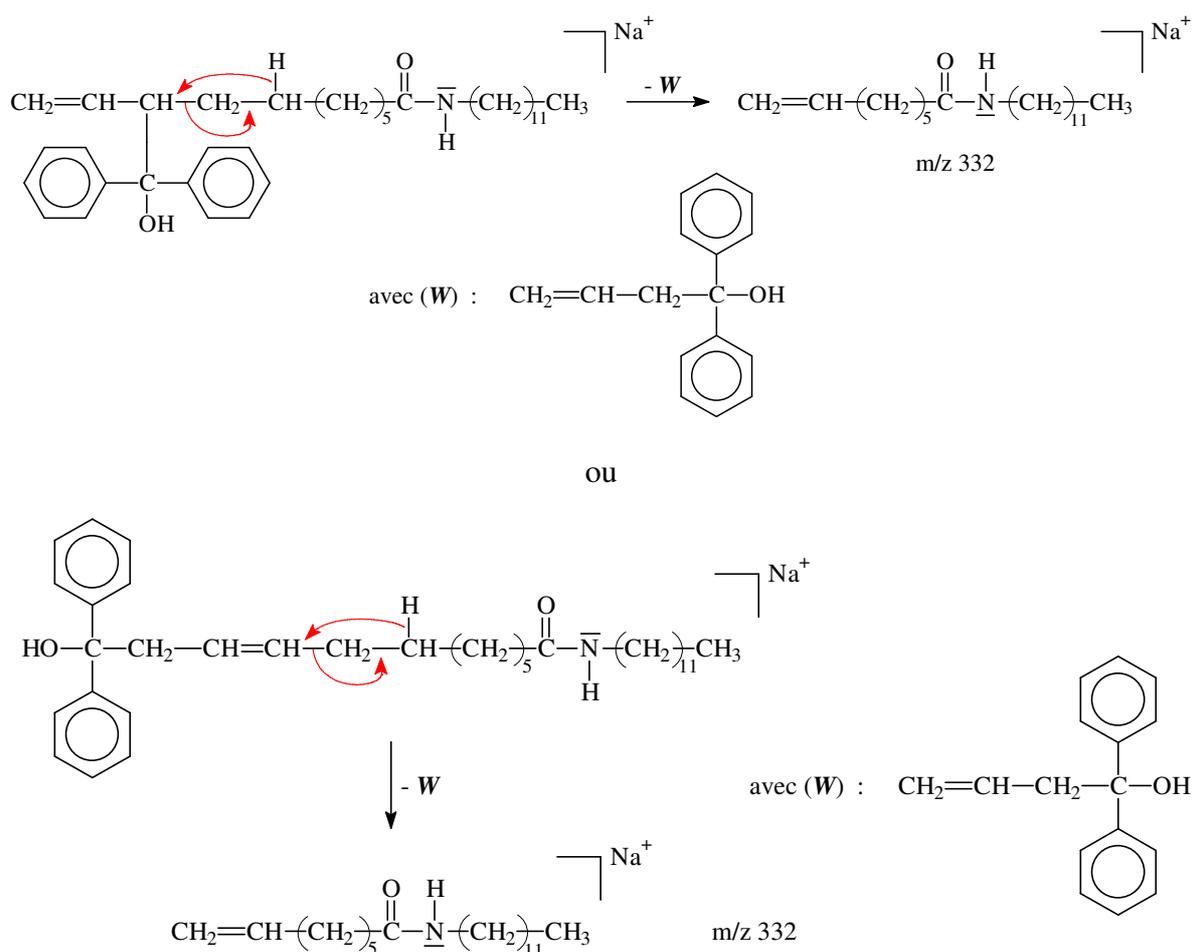


Figure II.47 : Mécanisme de formation de l'ion à m/z 332

II.2.5.3. Conclusion

D'après les résultats obtenus dans cette étude du mélange réactionnel AI + BP, nous concluons que la benzophénone peut arracher un H^\bullet sur l'atome d'azote, en α de la fonction

amide du côté du NH, et/ou en α de la double liaison. Cet arrachement conduit à la formation de molécules issues du couplage entre la benzophénone et l'amide insaturé. Le couplage de deux molécules d'amide insaturé n'a pas été mis en évidence mais, compte tenu des résultats précédents obtenus dans le cas du mélange réactionnel AU + BP, on peut envisager la possibilité d'une polymérisation en chaîne de la double liaison consécutive à la formation d'un radical allylique.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réaction sous UV de molécules modèles portant des fonctions chimiques différentes (acide carboxylique, double liaison, amine primaire, amide) avec la benzophénone, un photoamorceur de type II.

Les analyses réalisées par RMN ^1H et ^{13}C des mélanges réactionnels non irradiés et irradiés pendant 30 min sous UV ont montré quelques points importants après irradiation UV :

- les radicaux issus de la benzophénone se couplent pour donner une structure observable sur les spectres : la molécule de benzopinacol,
- chacune des molécules modèles que nous avons choisies est un bon donneur de H^\bullet car la molécule formée de benzopinacol ne peut être formée que si la benzophénone a pu arracher deux H^\bullet sur la molécule modèle présente dans le milieu réactionnel,
- il semble qu'il peut y avoir couplage entre un radical de la molécule modèle et un radical de benzophénone.

La RMN ne nous apportant pas de preuve formelle de l'existence d'une réaction de couplage entre le radical de la benzophénone et les molécules modèles, ni de renseignement sur la localisation du radical H^\bullet arraché par la benzophénone, nous avons fait appel à la spectrométrie de masse.

L'étude par spectrométrie de masse des différents mélanges réactionnels irradiés a permis d'obtenir les résultats suivants :

* *dans le cas du mélange acide laurique + benzophénone* : la benzophénone arrache, de façon la plus probable, un H^\bullet en α de la fonction acide carboxylique.

* *dans le cas du mélange acide undécénoïque + benzophénone* : la benzophénone arrache, de façon la plus probable, un H^\bullet en α de la fonction acide carboxylique et/ou de la double liaison. Cette double liaison peut par ailleurs être engagée dans un processus de polymérisation en chaîne (obtention de trimères).

* *dans le cas du mélange dodécylamine + benzophénone* : la benzophénone arrache un H[•] sur la fonction amine, et/ou en α de cette même fonction.

* *dans le cas du mélange amide saturé + benzophénone* : la benzophénone arrache un H[•] sur la fonction amide, et/ou en α du NH du pont amide.

* *dans le cas du mélange amide insaturé + benzophénone* : la benzophénone arrache un H[•] sur la fonction amide, en α du NH du pont amide et/ou en α de la double liaison.

Il faut rappeler que nous avons travaillé avec des fortes concentrations en benzophénone (quantités équimolaires benzophénone/molécule modèle). Dans des conditions de concentrations en photoamorceur plus usuelles, donc beaucoup plus faibles, et compte tenu des résultats obtenus dans cette étude, nous pouvons penser que, lors de l'irradiation sous UV d'un copolyamide α,ω -insaturé et en présence d'un photoamorceur de type II :

- la présence éventuelle de groupements acide carboxylique et amine primaire résiduels en fin de chaîne ne sera pas défavorable à l'établissement de liaisons entre chaînes par couplage,

- la présence de nombreux ponts amide favorisera la réaction de radicaux sur les chaînes,

- la présence de doubles liaisons en extrémités de chaîne conduira à des réactions de couplages entre radicaux allyliques et/ou de polymérisation en chaîne.

En somme, l'introduction de la benzophénone dans un système PA α,ω -insaturé doit donc permettre sa réticulation sous UV. C'est ce que nous allons maintenant vérifier dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- 1 : Allen N. S., *Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **100** (1996) 101-107
- 2 : Allen N.S. (ed), *Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology*, Elsevier Applied Science, Barking, 1989
- 3 : Fouassier J.P., *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring : Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, Munich, 1995
- 4 : Randell D.R. (ed.), *Radiation Curing of Polymers II*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991
- 5 : Segurola J., Allen N., Edge M., Parrondo A., Roberts I., *Photochemistry and photoinduced chemical crosslinking activity of several type II commercial photoinitiators in acrylated prepolymers*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **122** (1999) 115-125
- 6 : Allen N.S., Lam E., Howells E.M., Green A., Green P.N., Catalina F., Peinado C., *Photochemistry and photopolymerization activity of novel 4-alkylaminobenzophenone initiators - synthesis, characterization, spectroscopic and photopolymerization activity*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **54** (1990) 367-388
- 7 : Allen N.S., Catalina F., Mateo J.L., Sastre R., Green P.N., Green W.A., *Photochemistry of novel water-soluble para-substituted benzophenone photoinitiators: A photocalorimetric and photoreduction study*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **44** (1988) 171
- 8 : Allen N.S., Hardy S.J., Jacobine A., Glaser D.M., Jang B., Wolf D., Catalina F., Navaratnam S., Parsons B.J., *Photochemistry and photopolymerization activity of novel perester derivatives of fluorenone*, J. Appl. Polym. Sci. **42** (1991) 1169
- 9 : Allen N.S., Mallon D., Timms A., Green W.A., Catalina F., Corrales T., Navaratnam S., Parsons B.J., *Photochemistry and photocuring activity of novel 1-halogeno-4-propoxythioxanthenes*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **90(1)** (1994) 83-92
- 10 : Davidson R.S., Dias A.A., Illsley D., *A new series of type II (benzophenone) polymeric photoinitiators*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **89** (1995) 75-87
- 11 : Segurola J., Allen N.S., Edge M., McMahon A., Wilson S., *Photoyellowing and discolouration of UV cured acrylated clear coatings systems: influence of photoinitiator type*, Polym. Degrad. Stab. **64** (1999) 39-48

-
- 12 : Decker C., Elzaouk B., *Photopolymérisation de monomères multifonctionnels-VII. Evaluation des constantes de vitesse de propagation et de terminaison*, Eur. Polym. J. **31** (1995) 1155-1163
 - 13 : Ledwith A., Purbrick M.D., *Initiation of free-radical polymerization by photoinduced electron transfer processes*, Polymer **14** (1973) 521
 - 14 : Hoshino M., Shizuka H., *Photochemistry of Benzophenone in Aliphatic Amines Studied by Laser Photolysis in the Temperature Range 300-77 K*, J. Phys. Chem. **91** (1987) 714-718
 - 15 : Cohen S.G., Baumgarten R.J., *Photoreduction of benzophenone by amines-photochemical oxidative deamination*, J. Am. Chem. Soc. **87** (1965) 2996-2997
 - 16 : Inbar S., Linschitz H., Cohen S.G., *Primary quantum yields of ketyl radicals in photoreduction by amines. Abstraction of hydrogen from nitrogen*, J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 1419-1421
 - 17 : Bowena R.D., Heydornb L.N., Terlouw J.K., *The chemistry of some low energy C₅H₉O⁺ oxonium ions*, Int. J. Mass Spectrom. **209** (2001) 153-169
 - 18 : Froelich J.M., Reid G.E., *Mechanisms for the Proton Mobility-Dependent Gas-Phase Fragmentation Reactions of S-alkyl Cysteine Sulfoxide-Containing Peptide Ions*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **18** (2007) 1690-1705
 - 19 : Vivekananda S., Sadilek M., Chen X., Adams L.E., Turecek F., *Modeling Deoxyribose Radicals by Neutralization-Reionization Mass Spectrometry. Part 2. Preparation, Dissociations, and Energetics of 3-Hydroxyoxolan-3-yl Radical and Cation*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **15** (2004) 1068-1079

CHAPITRE IV :

PHOTOPOLYMERISATION DU COPOLYAMIDE 6/11/12 α,ω -INSATURE ET CARACTERISATION DES MATERIAUX OBTENUS

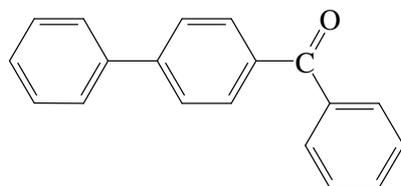
Introduction

L'étude précédente ayant clairement établi qu'il est possible de créer des liaisons covalentes par irradiation sous UV de molécules possédant des groupements COOH, NH₂, amide et allylique en présence d'un photoamorceur de type II, nous nous sommes maintenant intéressés à la photoréticulation du copolyamide 6/11/12 α,ω -insaturé synthétisé dans le chapitre II.

L'objectif final de cette étude est de déterminer les conditions optimales de photoréticulation qui donneront les meilleures propriétés au revêtement final.

Par ailleurs, afin de nous rapprocher des conditions usuelles d'utilisation des photoamorceurs, la photoréticulation du copolyamide a, cette fois, été réalisée en présence de 4% en masse de photoamorceur. Notre choix s'est porté sur deux photoamorceurs de type II de structures très proches mais de température de fusion (T_f) assez différentes :

- la benzophénone (BP), préconisée dans le cahier des charges de l'industriel, et possédant une T_f de 50°C
- la 4-phénylbenzophénone (PBP) possédant une T_f de 103°C :



$$\lambda_{\max} = 290 \text{ nm}$$

Ainsi, la première partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation de la réaction chimique en déterminant les taux de conversion des différents groupes fonctionnels réactifs présents dans le milieu et en analysant son impact sur le caractère cristallin du revêtement obtenu.

Plusieurs paramètres seront étudiés : le temps et la température d'irradiation ainsi que la nature du photoamorceur.

Puis dans la seconde partie de ce chapitre, nous caractériserons les propriétés mécaniques, thermiques et de résistance au gonflement des revêtements obtenus après irradiation.

I. Etude de la photoréticulation du copolyamide

I.1. Méthodes de suivi de la réaction

Pour pouvoir être observée et mesurée en un temps raisonnable, la photoréticulation du copolyamide nécessite de travailler avec une intensité incidente du rayonnement UV très importante. Cette intensité élevée a malheureusement pour conséquence de ne pas permettre le suivi de la réaction photochimique en temps réel par photoDSC comme nous l'avions dans un premier temps envisagé. En effet, au début de la réaction, l'éclairement des deux fours de la DSC avec une forte intensité provoque un déséquilibre énergétique qui se traduit par un artefact important que l'on ne peut dissocier du signal dû à la réaction. De plus, le retour à l'équilibre devient beaucoup trop long. Nous avons donc choisi de réaliser l'irradiation des échantillons à température contrôlée et d'analyser, après coup, les conséquences de cette irradiation sur le taux de cristallinité du matériau final à l'aide de deux techniques :

- la DSC pour déterminer les enthalpies de fusion et de cristallisation du matériau après irradiation, afin de connaître le taux de cristallinité des matériaux obtenus,
- la RMN ^1H pour déterminer le taux de conversion en doubles liaisons et des autres fonctions réactives sous UV du matériau après irradiation.

I.1.1. Irradiation sous UV

Les irradiations à température contrôlée ont été réalisées grâce à un couplage DSC-UV (annexe II). L'appareil DSC est un Perkin Elmer DSC7. La lampe UV est une lampe mercure-xénon émettant un rayonnement polychromatique. L'intensité du rayonnement incident mesurée à 254 nm est de $37,3 \text{ mW/cm}^2$ au niveau de l'échantillon.

Le mode opératoire suivi pour préparer ces échantillons irradiés est le suivant :

- introduction d'une capsule renfermant environ 20 mg du mélange copolyamide + 4% en masse de photoamorceur dans le four de la DSC initialement à 40°C
- montée de 40 à 125°C à une vitesse de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- isotherme de 6 min à 125°C
- descente de 125 à $T^\circ\text{C}$ à une vitesse de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

- irradiation pendant t min par un rayonnement UV polychromatique d'intensité $I_0 = 37,3 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 254 nm à $T^\circ\text{C}$
- descente de T à 40°C à une vitesse de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

I.1.2. Analyse par DSC

Après l'irradiation, l'échantillon n'étant pas sorti du four DSC mais simplement ramené à la température de 40°C à la vitesse de 10°C/min , les enthalpies de fusion et de recristallisation sont déterminées aussitôt par analyse DSC à la vitesse de montée en température de 10°C/min .

I.1.3. Analyse par RMN ^1H

La spectrométrie de masse ayant montré que les groupements CH_2 et CH portés par les doubles liaisons allyliques, ainsi que les groupements CH_2 de type allylique et en α des atomes d'azote des ponts amide sont des sites potentiels de photoréticulation, nous avons regardé par RMN ^1H l'évolution des pics correspondant à ces groupements en fonction du temps d'irradiation, de la température d'irradiation et de la nature du photoamorceur.

Il est également à noter que la spectrométrie de masse a révélé que le NH du pont amide est aussi un site potentiel de photoréticulation mais que la RMN ^1H ne nous permet pas d'en mesurer le taux de conversion. Nous ne devons pas négliger la possible influence de la réaction de ces groupements NH dans la formation du réseau et donc sur les propriétés finales du matériau.

Les analyses s'effectuent après immersion du matériau obtenu après irradiation dans du chloroforme et de l'anhydride trifluoroacétique (cf. chapitre II paragraphe I.2.1.).

I.2. Stabilité thermique du système réactionnel

La stabilité thermique du copolyamide synthétisé et de chacun des photoamorceurs a été caractérisée par analyse thermogravimétrique (TGA), grâce à un appareil Perkin Elmer TGA7 (annexe II). L'analyse a consisté en une montée en température de 40 à 125°C à 10°C/min suivie d'une isotherme de 6 min à 125°C, ce qui correspond au cycle d'effacement de l'histoire thermique du copolyamide.

L'analyse thermogravimétrique montre un début de perte de masse à 90°C qui atteint en fin d'analyse 1,2% pour le copolyamide seul, perte vraisemblablement due à une reprise en eau.

Une analyse thermogravimétrique réalisée de façon analogue dans le cas de la benzophénone seule et de la 4-phénylbenzophénone seule montre que celles-ci ne perdent respectivement que 2,6% et 0,2% de leur masse au bout de l'isotherme à 125°C. Les deux photoamorceurs avec lesquels nous allons réaliser l'étude qui va suivre pourront donc être considérés comme thermiquement stables dans les conditions de travail que nous utiliserons.

I.3. Détermination des paramètres idéaux de photoréticulation

Le but de cette étude est de déterminer les conditions d'irradiation permettant d'avoir à la fois une réticulation et une cristallinité maximales.

Pour ce faire, nous avons fait varier la température de la réaction photochimique entre 50°C (température inférieure à la température de fusion du copolyamide) et 125°C (température à laquelle le copolyamide est entièrement à l'état fondu), et le temps d'irradiation entre 2 et 7 min.

I.3.1. Caractérisation de la réaction photochimique par RMN ^1H

I.3.1.1. Photopolymérisation en présence de benzophénone

La figure I.1 présente l'évolution du taux de conversion des doubles liaisons allyliques en fonction de la température et de la durée d'irradiation. Ce taux de conversion a été déterminé en suivant la décroissance du pic caractéristique des CH_2 de cette double liaison à 4,94 ppm, des résultats identiques étant obtenus par suivi de la décroissance du pic caractéristique des CH de cette même double liaison à 5,82 ppm.

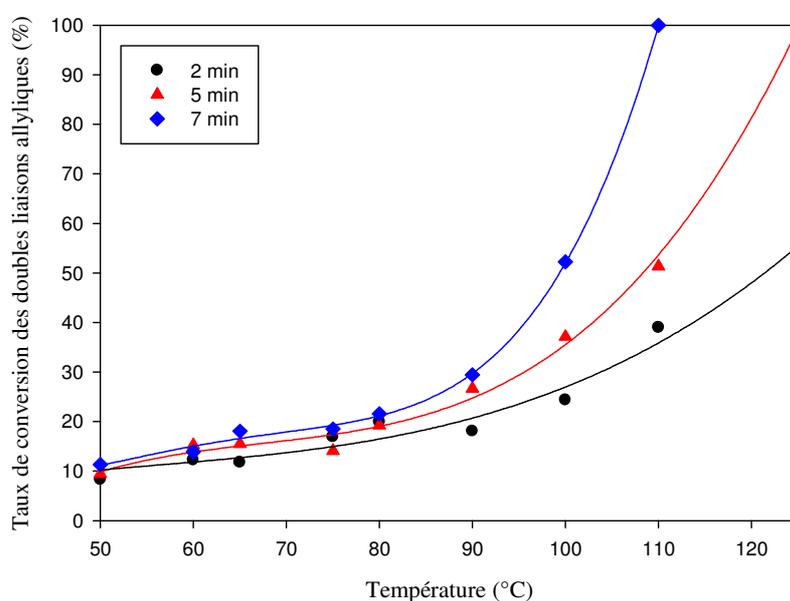


Figure I.1 : Evolution du taux de conversion des doubles liaisons allyliques en fonction du temps et de la température d'irradiation du mélange copolyamide + BP

Nous pouvons tout d'abord constater que le taux de conversion des doubles liaisons augmente doucement, de façon pratiquement linéaire, entre 50 et 80°C, quelle que soit la durée d'irradiation. Puis, après 80°C, celui-ci augmente brutalement jusqu'à atteindre, à 125°C, 55% pour 2 min d'irradiation, et 100% après 5 et 7 min d'irradiation.

La figure I.2 présente l'évolution du taux de conversion des CH_2 en α du NHCO du côté de l'azote, en fonction de la durée et de la température d'irradiation et montre que les

CH_2 en α du NHCO commencent à réagir sous UV à partir de 70°C pour 5 et 7 min d'irradiation, et à partir de 90°C pour 2 min d'irradiation.

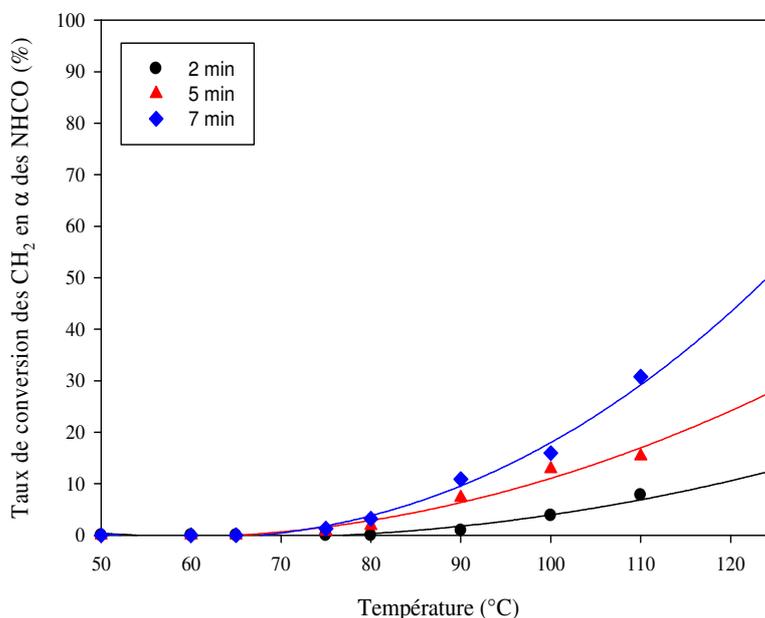


Figure I.2 : Evolution du taux de conversion des CH_2 en α du NHCO en fonction du temps et de la température d'irradiation du mélange copolyamide + BP

Les CH_2 en α des ponts amide s'avèrent donc très réactifs lorsque l'échantillon est totalement fondu, et ce d'autant plus que le temps d'irradiation est long. Ceci peut facilement s'expliquer par le fait que, au fur et à mesure de la fusion des zones cristallines, les CH_2 en α des ponts amide deviennent accessibles au photoamorceur.

En revanche, à plus faible température, l'existence de zones cristallines et de liaisons hydrogène dans les zones amorphes ne permettent pas une accessibilité du photoamorceur aux CH_2 en α des ponts amide.

Enfin, le suivi par RMN ^1H des CH_2 en α des doubles liaisons allyliques n'a pas permis d'en déduire une tendance évidente. Ceci peut se justifier par le fait que les CH_2 en α des doubles liaisons allyliques peuvent :

- soit perdre un H^\bullet puis être couplés à un autre radical ou être engagés dans une double liaison par délocalisation du radical allylique
- soit ne pas réagir mais voir leur environnement changer suite à la polymérisation de la double liaison.

I.3.1.2. Photopolymérisation en présence de la 4-phénylbenzophénone

La figure I.3 présente l'évolution du taux de conversion des doubles liaisons allyliques en fonction de la durée et de la température d'irradiation. Pour des températures d'irradiation comprises entre 50 à 90°C, l'évolution du taux de conversion en doubles liaisons est pratiquement identique à celle observée en présence de benzophénone. De 90°C à 125°C, le taux de conversion continue à augmenter de façon linéaire et lente, et ce quelle que soit la durée d'irradiation. Le maximum de conversion se situe entre 30% et 35% selon le temps d'irradiation à 125°C.

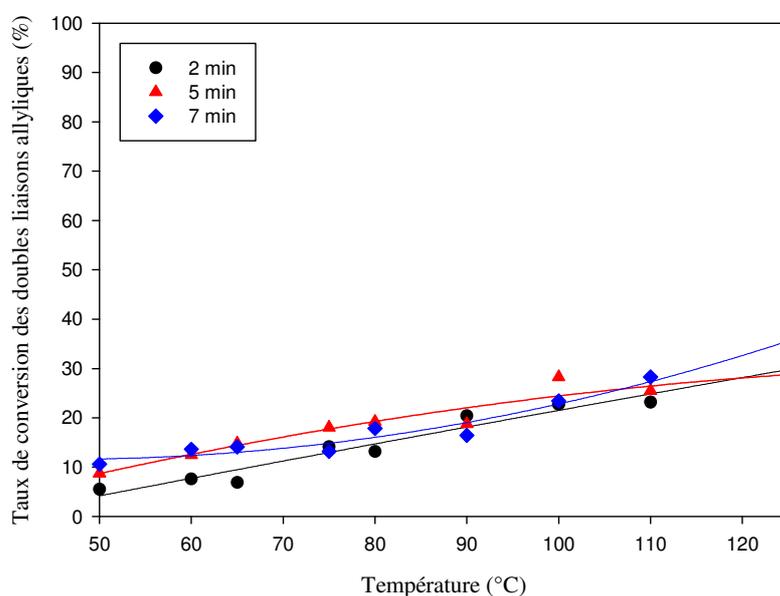


Figure I.3 : Evolution du taux de conversion des doubles liaisons allyliques en fonction du temps et de la température d'irradiation du mélange copolyamide + PBP

Il est à noter qu'il faut irradier le mélange pendant 15 min à 125°C pour avoir 100% de conversion des doubles liaisons.

La PBP ayant une température de fusion de 103°C, il peut être surprenant d'observer un taux de conversion des doubles liaisons du milieu réactionnel de 10% à 50°C. Il ne faut pas oublier que l'irradiation est effectuée après fusion totale puis recristallisation partielle ou totale du mélange copolyamide + PBP. Il est alors probable que la PBP se soit dissoute en partie dans le milieu réactionnel et n'ait recristallisé que partiellement lors de la descente en température. Cette partie dissoute serait responsable de la réaction à faible température.

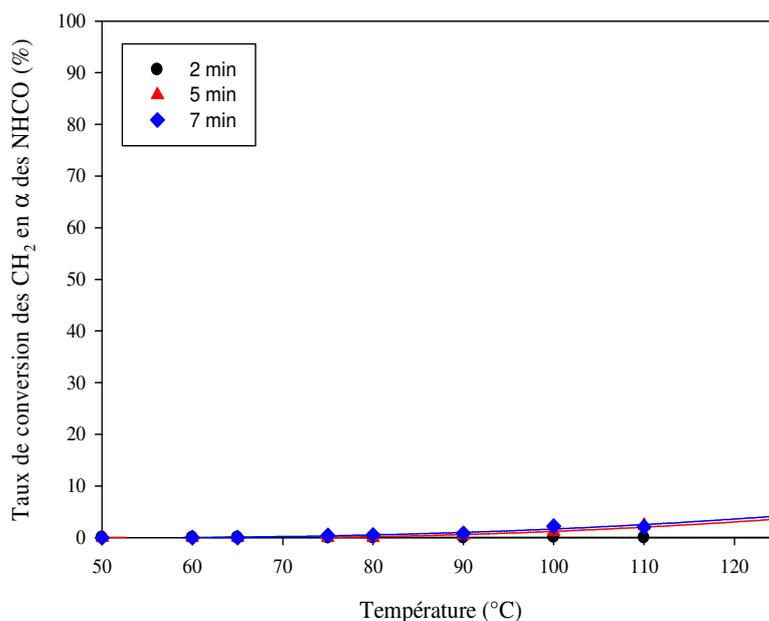


Figure I.4 : Evolution du taux de conversion des CH₂ en α du NHCO en fonction du temps et de la température d'irradiation du mélange copolyamide + PBP

La figure I.4 présente l'évolution du taux de conversion CH₂ en α des ponts amide du côté du NH et montre que les CH₂ en α des ponts amide du côté du NH ne sont touchés au maximum qu'à 5% et ce, lorsque le mélange est complètement fondu à 125°C et pour 7 min d'irradiation. Par contre, dans la zone de 50 à 80°C, ces groupements ne semblent pas participer à la création d'un réseau.

Le suivi par RMN ¹H des CH₂ en α des doubles liaisons allyliques n'a également pas permis d'en déduire une tendance évidente, vraisemblablement pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment dans le cas de la BP.

1.3.1.3. Conclusion

Pour des températures d'irradiation comprises entre 50 et 80°C, le taux de cristallinité est maximum et l'évolution du taux de conversion sous UV en doubles liaisons est sensiblement le même, quel que soit le photoamorceur. Par contre, l'évolution et les valeurs du taux de conversion en CH₂ en α du NHCO sont plus importantes en présence de la BP.

Pour les températures d'irradiation comprises entre 80 et 125°C, lorsque le copolyamide est partiellement ou totalement fondu, le taux de conversion en doubles liaisons est beaucoup plus élevé en présence de BP qu'en présence de PBP. Enfin, en présence de PBP, la conversion en CH₂ en α du NHCO est pratiquement inexistante quelle que soit la durée d'irradiation.

Il ressort donc clairement de cette étude que, au-dessus de 80°C, la benzophénone est plus efficace que la 4-phénylbenzophénone. Cette différence d'efficacité résulte d'une part, de la plus grande stabilité du radical de PBP par rapport à celui de BP, et d'autre part, d'un phénomène stérique : par rapport à la BP, la PBP comporte en plus un groupement phényle volumineux, ce qui induit un encombrement stérique responsable, en particulier, de la non-accessibilité des ponts amide par la PBP.

I.3.2. Détermination du taux de cristallinité des échantillons irradiés

Les valeurs de taux de cristallinité présentées sur les graphes sont des moyennes issues de trois analyses d'échantillons différents. Nous avons également fait figurer le taux de conversion des doubles liaisons afin d'observer l'évolution des paramètres les uns par rapport aux autres.

I.3.2.1. Echantillons irradiés en présence de benzophénone

La figure I.5 présente les courbes (en trait plein) traduisant les variations du taux de cristallinité et du taux de conversion des doubles liaisons allyliques des copolyamides photoréticulés en présence de BP en fonction du temps et de la température d'irradiation. La droite en pointillés représente la valeur du taux de cristallinité du mélange copolyamide + photoamorceur avant irradiation (17%).

On peut tout d'abord remarquer que le taux de cristallinité diminue lorsque le taux de conversion des doubles liaisons augmente. Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où, suite à l'irradiation, on crée des liaisons covalentes entre chaînes, empêchant la recristallisation du matériau lors de son refroidissement.

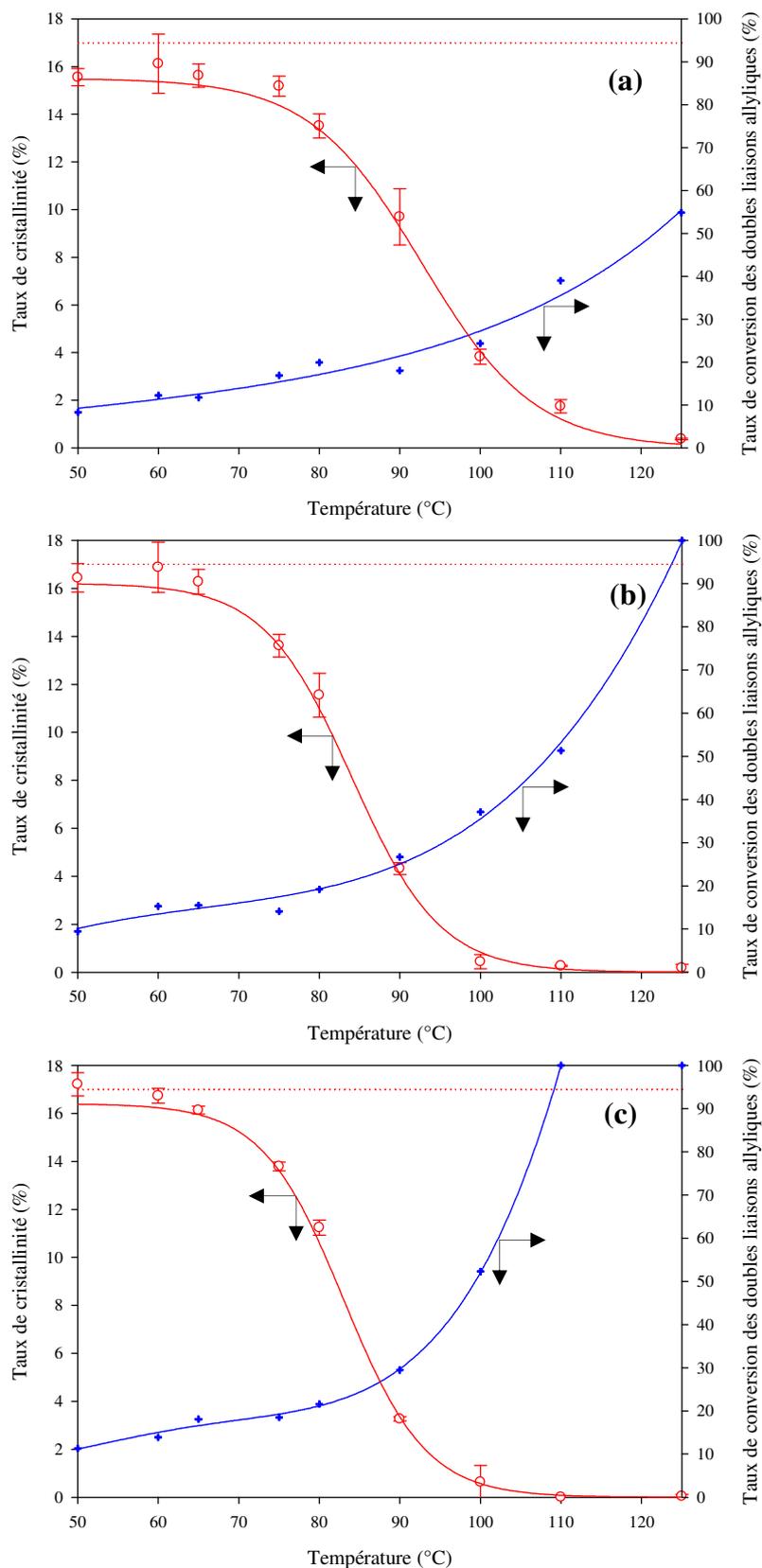
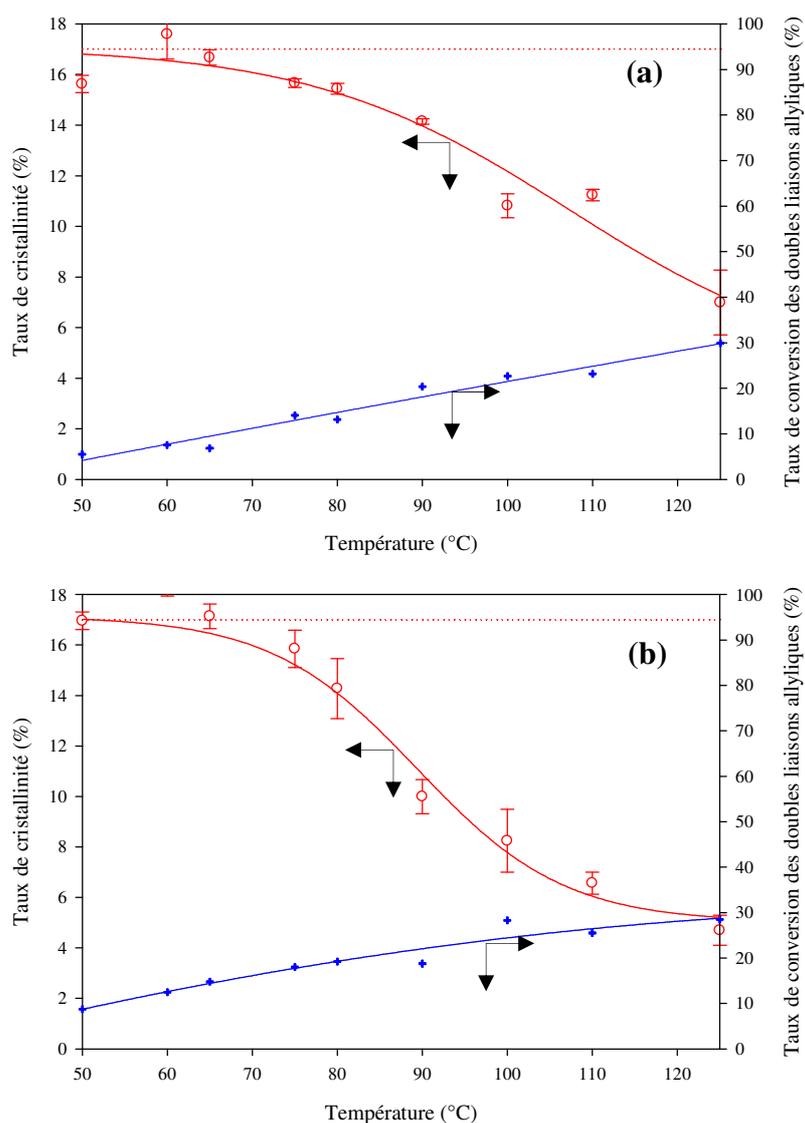


Figure I.5 : Evolution des taux de cristallinité (o) et de conversion en doubles liaisons (+) des matériaux obtenus après 2 min (a), 5 min (b) et 7 min (c) d'irradiation en fonction de la température

Lorsque l'on atteint 100% de conversion en doubles liaisons, soit pour 5 min d'irradiation à 125°C ou 7 min d'irradiation à 110 ou 125°C, le taux de cristallinité du matériau est nul, ce qui peut signifier que le copolyamide est suffisamment réticulé pour ne plus recristalliser.

I.3.2.2. Echantillons irradiés en présence de 4-phénylbenzophénone

La figure I.6 présente les courbes (en trait plein) traduisant les variations du taux de cristallinité et du taux de conversion en doubles liaisons allyliques des copolyamides photoréticulés en présence de PBP en fonction du temps et de la température d'irradiation. La droite en pointillés représente la valeur du taux de cristallinité du mélange copolyamide + PBP avant irradiation (17%).



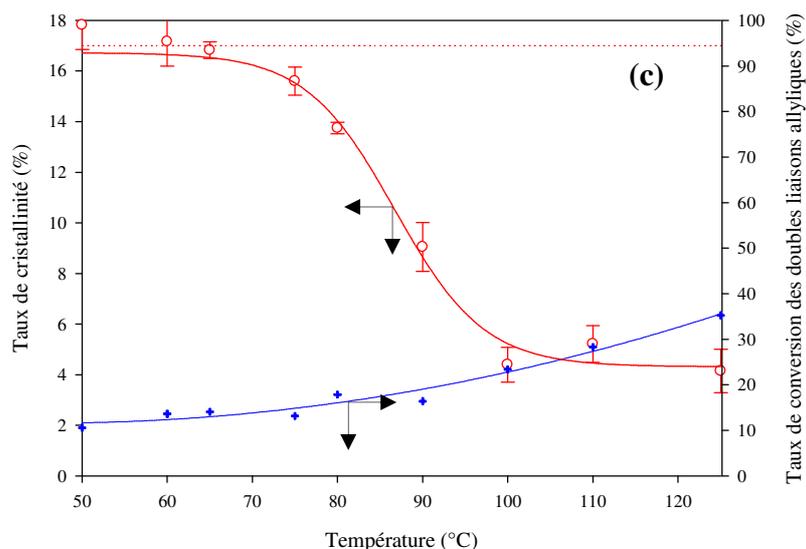


Figure I.6 : Evolution des taux de cristallinité (o) et de conversion en doubles liaisons (+) des matériaux obtenus après 2 min (a), 5 min (b) et 7 min (c) d'irradiation en fonction de la température

Dans le cas de la PBP, même après 7 min d'irradiation à 125°C, le taux de conversion des doubles liaisons n'étant que de 35%, le taux de cristallinité reste mesurable. A ce faible taux de conversion en doubles liaisons, les CH₂ en α des NHCO contribuent également très peu à la photoréticulation.

I.3.3. Conclusion

Pour des températures d'irradiation comprises entre 50 et 80°C, le taux de cristallinité décroît lentement lorsque la conversion augmente en raison de la diminution du degré de liberté des chaînes polyamides. Il est également à noter que, pour un même taux de conversion en doubles liaisons, quels que soient le photoamorceur et la durée d'irradiation, on obtient les mêmes valeurs du taux de cristallinité (par exemple, 13% de cristallinité pour 20% de conversion). Cette dépendance directe entre le taux de conversion en doubles liaisons allyliques et le taux de cristallinité du matériau après irradiation tendrait à confirmer que les réactions secondaires, en particulier sur la chaîne polyamide, sont très peu nombreuses.

Pour des températures d'irradiation comprises entre 80 à 125°C, la conversion en doubles liaisons continue d'augmenter et la participation des CH₂ en α des NH sur les chaînes de copolyamide est de plus en plus importante. Tout ceci contribue à faire baisser la

crystallinité des matériaux irradiés qui sont alors d'autant plus amorphes qu'ils sont irradiés à température élevée. Du fait de l'intervention de ces groupements CH_2 en α des NH , la dépendance entre le taux de conversion en doubles liaisons allyliques et le taux de cristallinité du matériau après irradiation est fonction des conditions expérimentales.

Globalement, il ressort donc de cette étude que l'obtention de propriétés optimales pour le revêtement final résulte d'un compromis entre taux de cristallinité et taux de réticulation. En effet, il est impossible d'avoir le maximum pour ces deux taux en même temps.

Afin de déterminer ce meilleur compromis, nous allons nous appuyer sur les propriétés physico-chimiques des revêtements obtenus.

II. Caractérisation des propriétés des matériaux obtenus

Notre dispositif expérimental ne permettant d'avoir que des échantillons de dimensions très petites (0,5 cm de diamètre pour une épaisseur de 0,1 cm), nous n'avons pas réalisé les tests caractérisant généralement les revêtements tels que la résistance à la rayure, à l'abrasion, la dureté, etc. Nous nous sommes donc limités aux propriétés accessibles pour ces échantillons.

II.1. Détermination de T_α par analyse mécanique dynamique

II.1.1. Mode opératoire

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un appareil Perkin Elmer DMA7 (annexe II.6) en mode compression, avec une sonde de 3 mm de diamètre, de -50 à 80°C à une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les forces statique et dynamique appliquées étaient respectivement de 210 et 200 mN.

II.1.2. Résultats

La figure II.1 présente les courbes de variation de $\tan \delta$ en fonction de la température pour des matériaux photoréticulés pendant 7 min à 80, 100 et 125°C, en présence de BP.

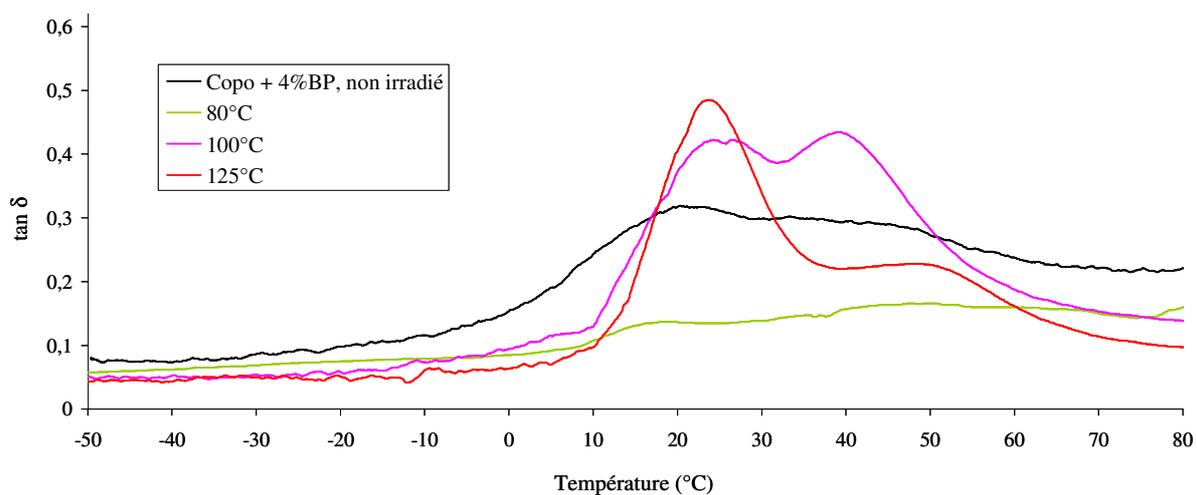
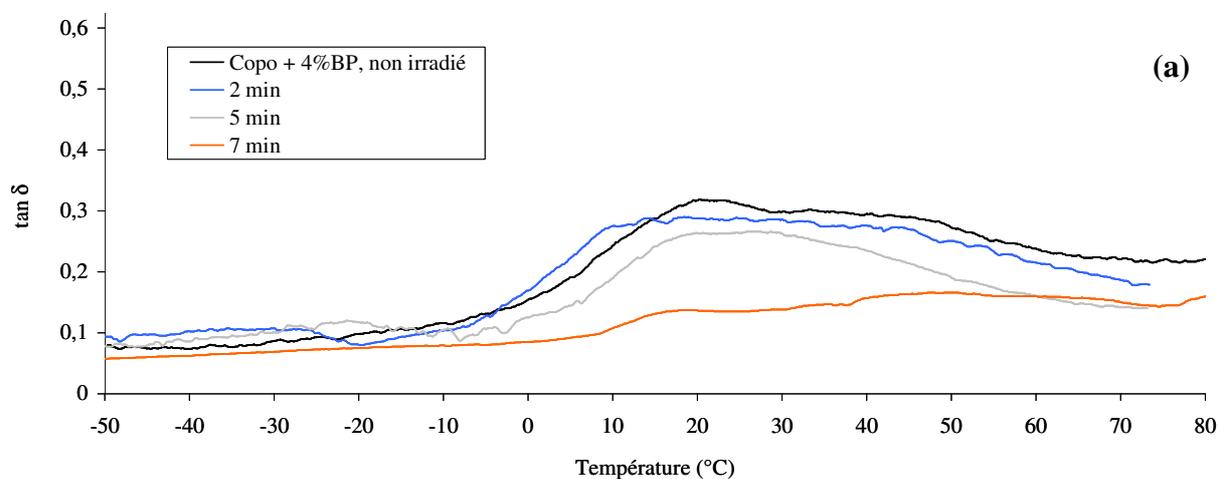


Figure II.1 : Evolution de $\tan \delta$ de matériaux obtenus à différentes températures d'irradiation

De même, la figure II.2 présente l'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour des matériaux photoréticulés pendant 2, 5 et 7 min à 80°C (a), 100°C (b) et 125°C (c), en présence de BP.



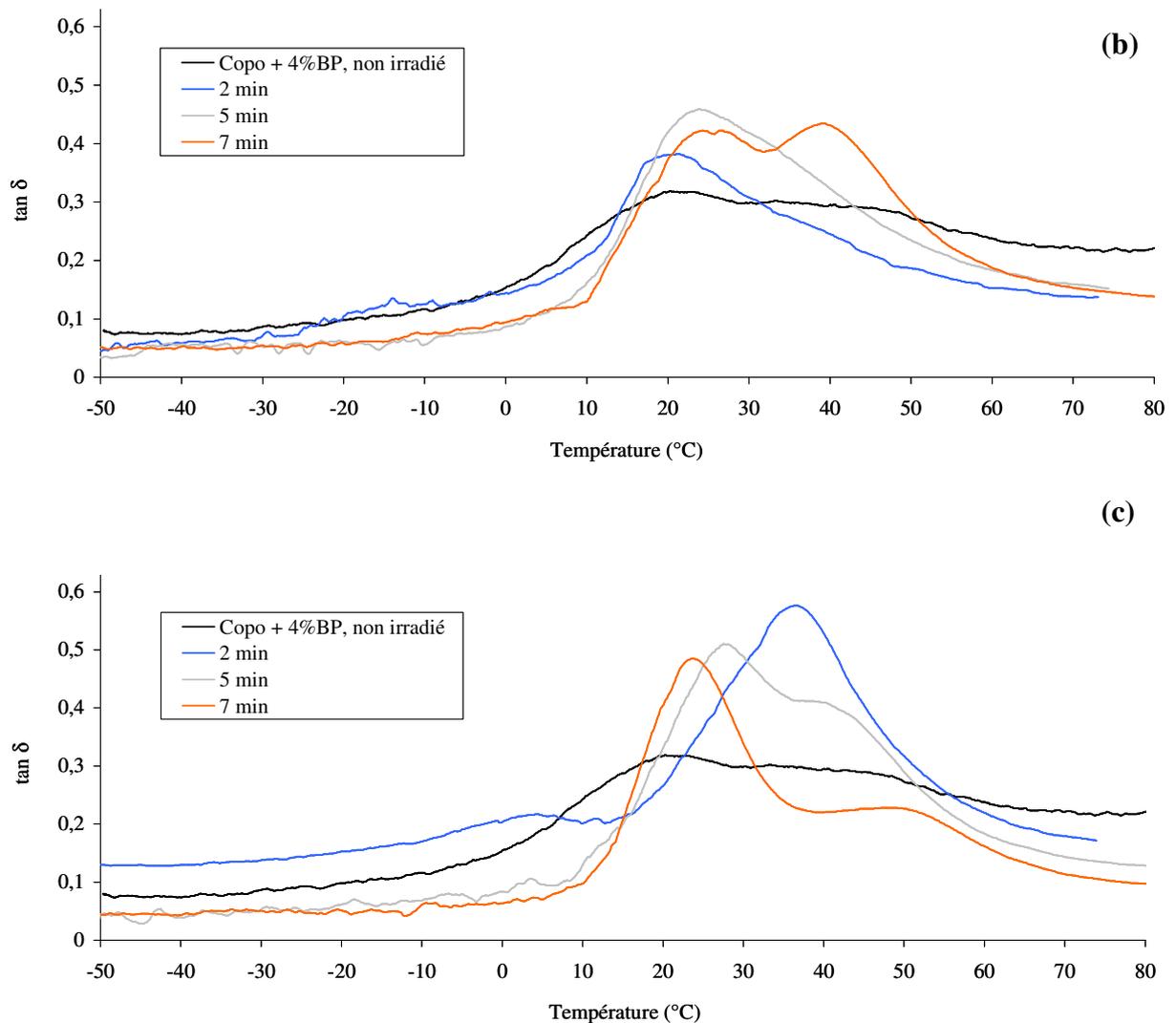


Figure II.2 : Evolution de $\tan \delta$ de matériaux obtenus à 80°C (a), 100°C (b), 125°C (c) pour différents temps d'irradiation

Le premier commentaire que l'on peut faire concerne le comportement mécanique du copolyamide non irradié. Celui-ci présente une transition mécanique sur une plage de température très large allant de 5°C à 60°C. Cette distribution de la relaxation mécanique peut être due à différents facteurs tels que :

- la distribution des masses molaires : polymolécularité
- la répartition des motifs : polydispersité en composition
- l'influence des zones cristallines : mobilité différente au voisinage des zones cristallines
- l'existence de liaisons hydrogène même dans les zones amorphes.

Lors de l'irradiation à 80°C, les zones cristallines sont toujours présentes et la réticulation ne touche que les zones amorphes. Plus le temps d'irradiation est long, plus la réticulation est élevée et plus le facteur d'amortissement diminue (diminution de la valeur de $\tan \delta$, figure II.2.a).

En revanche, quand l'irradiation est réalisée lors de la fusion (100°C) ou à l'état fondu (125°C), le taux de cristallinité diminue jusqu'à être nul et c'est la réticulation seule qui confère les propriétés mécaniques. Le système est moins dense, la composante visqueuse augmente avec le facteur d'amortissement.

D'une manière générale, on observe deux transitions (entre 20-25°C et entre 40-50°C). Quand le temps d'irradiation augmente, le couplage de la benzophénone sur les chaînes polyamides est favorisé au niveau des ponts amide. On peut alors envisager qu'il y a localement augmentation du volume libre et limitation du nombre de liaisons hydrogène, favorisant ainsi les mouvements moléculaires. Dans ces conditions c'est la transition mécanique à plus basse température qui est principalement observée (20-25°C).

II.2. Détermination de la stabilité thermique par analyse thermogravimétrique

II.2.1. Mode opératoire

L'appareil utilisé est un Perkin Elmer TGA7. Les analyses sont réalisées sur des échantillons d'environ 20 mg, dans un intervalle de température allant de 40 à 600°C à une vitesse de montée en température de 10°C/min.

II.2.2. Résultats

Nous avons réalisé l'analyse TGA des matériaux irradiés aux deux températures extrêmes : à 50°C lorsque le mélange est censé être entièrement recristallisé, et à 125°C,

lorsque le mélange est complètement fondu. Nous avons aussi considéré la durée d'irradiation.

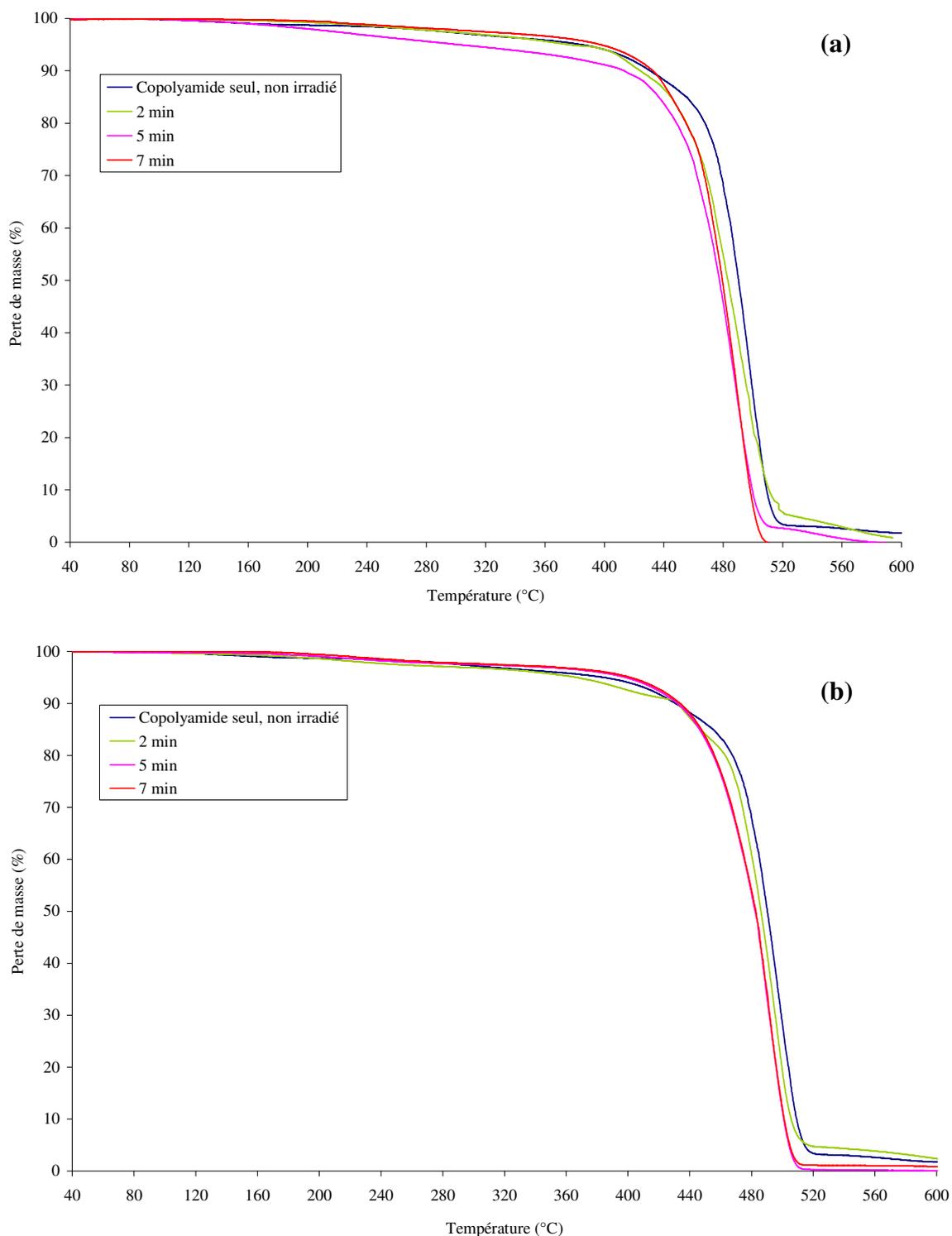


Figure II.3 : Courbes TGA des matériaux irradiés en présence de BP à 50°C (a) et à 125°C (b) pour différents temps d'irradiation

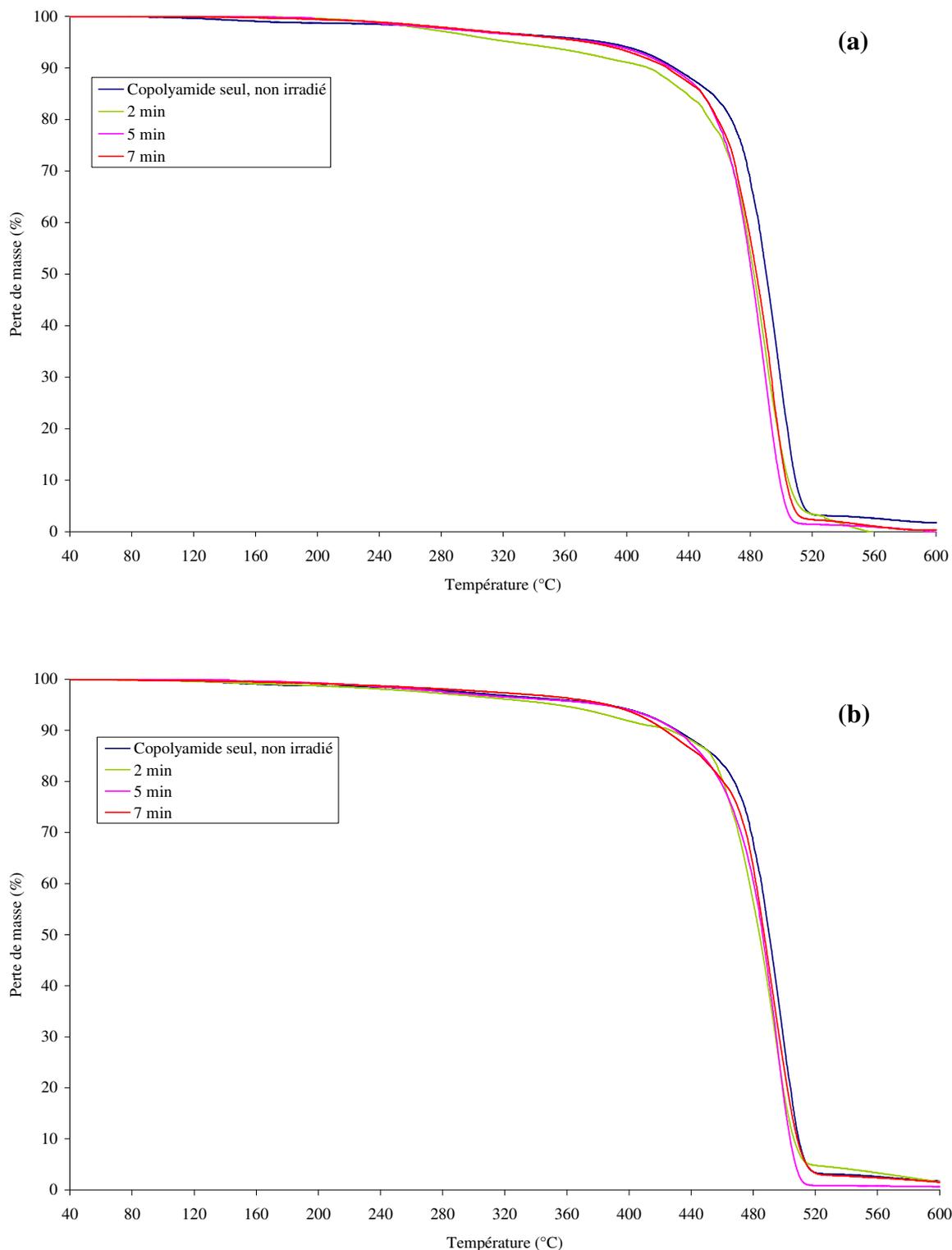


Figure II.4 : Courbes TGA des matériaux irradiés en présence de PBP à 50°C (a) et à 125°C (b) pour différents temps d'irradiation

La nature du photoamorceur, la durée et la température d'irradiation ne semblent pas influencer la dégradation thermique des matériaux.

II.3. Résistance au gonflement

Le gonflement des matériaux photoréticulés dans quelques solvants les plus courants (éthanol, eau, acétone et acétonitrile) a été étudié en fonction du temps et de la température d'irradiation de ces échantillons.

Les solvants testés ici sont considérés comme des non-solvants des polyamides dans la mesure où ils ne peuvent pas détruire le réseau cristallin. En revanche, si des interactions avec les groupements amide présents dans les zones amorphes du matériau sont possibles, il y aura gonflement du copolyamide.

II.3.1. Mode opératoire

Pour réaliser l'étude de gonflement, les matériaux sont immergés dans le solvant pendant 24 heures. Au bout de cette journée, la masse du matériau gonflé est déterminée. Puis les échantillons sont séchés dans une étuve à 60°C pendant 12 heures. La masse sèche du matériau est alors déterminée et le gonflement est calculé selon la formule :

$$\text{Taux de gonflement (\%)} = \frac{m_{\text{gonflée}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{sèche}}} \times 100$$

II.3.2. Cas des matériaux photoréticulés en présence de BP

La figure II.5 présente l'évolution du taux de gonflement des matériaux obtenus dans l'éthanol en fonction de la température et du temps d'irradiation.

Pour un temps d'irradiation de 2 min et une température comprise entre 50 et 90°C, le taux de gonflement augmente de façon lente et linéaire : on passe en effet de 18 à 21%. Puis, de 90 à 125°C, l'augmentation reste linéaire mais est beaucoup plus importante puisque l'on passe, cette fois, de 21 à 40%.

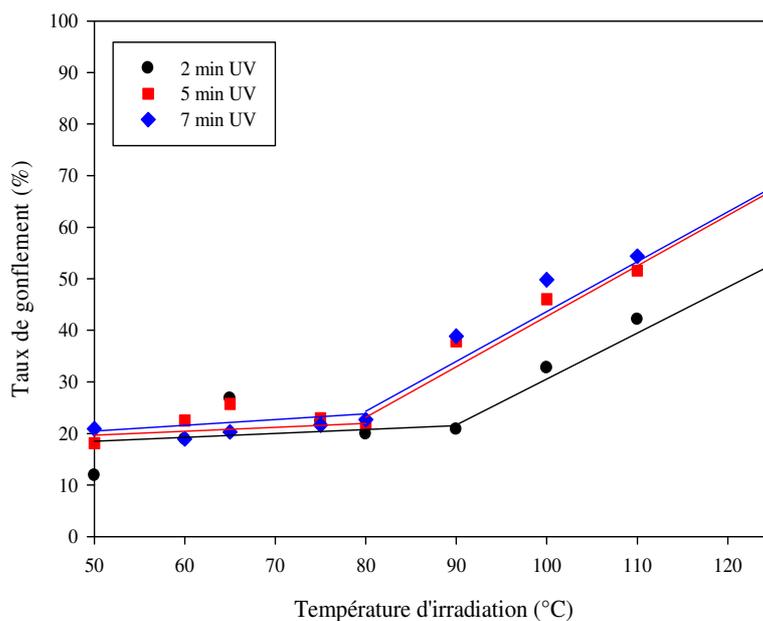


Figure II.5 : Evolution du taux de gonflement dans l'éthanol des matériaux obtenus à différents temps et températures d'irradiation

Pour des temps d'irradiation de 5 et 7 min, l'évolution du taux de gonflement dans l'éthanol est quasi-identique. De 50 à 80°C, l'augmentation de la conversion est quasi-linéaire allant globalement de 20 à 25%. Puis de 80 à 125°C, le taux de gonflement augmente de 23 à 60%.

Le gonflement à l'éthanol est influencé par l'importance de la fraction amorphe constituant le matériau étudié. Pour des températures d'irradiation allant de 50 à 80-90°C, le taux de cristallinité des matériaux obtenus reste élevé et les zones amorphes, essentiellement localisées au niveau des extrémités de chaînes, sont relativement faibles. Le gonflement dans l'éthanol de tels matériaux est donc faible. En revanche, pour des températures d'irradiation allant de 80-90 à 125°C, le matériau est irradié à l'état partiellement ou complètement amorphe, favorisant ainsi la réticulation. Les matériaux obtenus après refroidissement sont alors beaucoup plus, voire totalement, amorphes, d'où leur important gonflement dans l'éthanol.

Enfin, l'augmentation continue du taux de gonflement lorsque les échantillons sont irradiés à des températures au-dessus de la température de fusion montre que la réticulation ne permet pas de compenser la perte de cristallinité.

Le gonflement dans l'eau, l'acétone et l'acétonitrile des matériaux obtenus se révèle en revanche négligeable (inférieur à 3%).

II.3.3. Cas des matériaux photoréticulés en présence de PBP

La figure II.6 présente l'évolution du taux de gonflement des matériaux obtenus dans l'éthanol en fonction de la température et du temps d'irradiation.

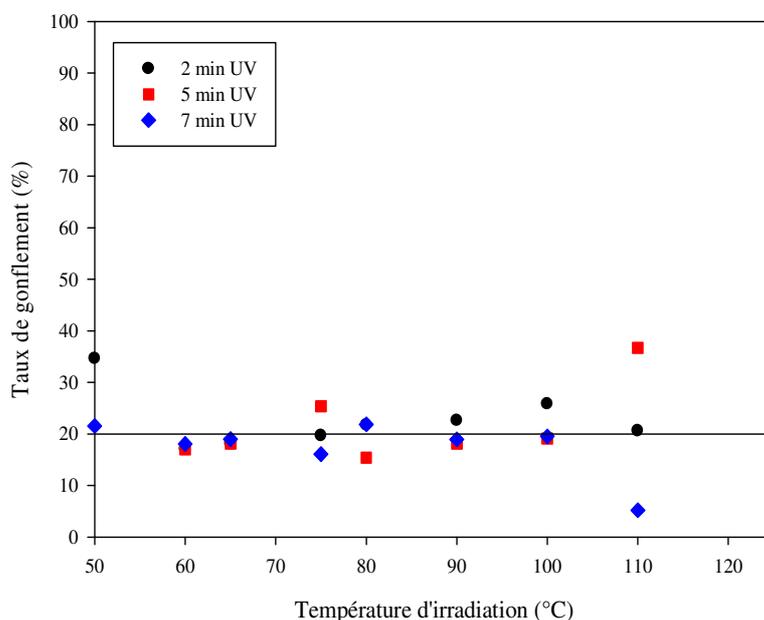


Figure II.6 : Evolution du taux de gonflement dans l'éthanol des matériaux obtenus à différents temps et températures d'irradiation

Le taux de gonflement dans l'éthanol est constant et d'environ 20%, quels que soient le temps et la température d'irradiation. La faible valeur et la constance du taux de gonflement sont cohérentes, d'une part, avec l'évolution très lente du taux de conversion en doubles liaisons et, d'autre part, avec le faible taux de conversion des CH_2 en α du NHCO. La proportion de zones amorphes n'évoluant pas de façon très importante, ceci n'a quasiment aucune conséquence sur la pénétration de l'éthanol dans le matériau.

Le gonflement des matériaux dans l'eau, l'acétone et l'acétonitrile se révèle également négligeable (inférieur à 3,5%).

III. Récapitulatif et comparaison à des échantillons de référence

Afin de vérifier l'intérêt du matériau élaboré dans cette étude, nous l'avons comparé à des poudres références commercialisées par Arkéma, notées HX2629 et HX2632, et dont les caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau III.1.

	Copolyamide 6/11/12 α,ω -insaturé	Copolyamide HX2629	Copolyamide HX2632
Structure	Linéaire	Linéaire	Ramifiée
T_f (°C)	107	125	120
Taux de cristallinité (%)	17	24	22
\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	7250	~ 10000	~ 9000
% d'insaturations	0,7	0	0,6
% en masse de BP	4	0	4

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des différentes poudres testées

Le copolyamide PA6/11/12 α,ω -insaturé et le copolyamide HX2629 présentent initialement une structure linéaire. Le premier possède une température de fusion plus basse et un taux de cristallinité plus faible que le second.

Le copolyamide HX2632 est initialement ramifié. Il renferme le même pourcentage en masse de BP et environ le même pourcentage d'insaturations sur la chaîne. Cependant, il possède une température de fusion plus importante que le copolyamide PA6/11/12 α,ω -insaturé.

Les résultats obtenus sur le copolyamide PA6/11/12 α,ω -insaturé irradié pendant 7 min à 80°C en présence de BP ont été comparés, dans le tableau III.2, à ceux obtenus sur ces produits références ayant subi le même traitement thermique et UV.

	Copolyamide 6/11/12 α,ω -insaturé	Copolyamide HX2629	Copolyamide HX2632
Tg (°C)	10-45	10-60	10-50
T _{dégradation} (°C) à 5% de perte de masse	430	400	310
Taux de gonflement (%) dans l'éthanol	20	42	29
Taux de gonflement (%) dans les autres solvants	3	10	7

Tableau III.2 : Comparaison avec les produits Arkéma

Nous pouvons constater que les propriétés chimique (résistance au gonflement) et thermique (température de dégradation) sont globalement meilleures pour le copolyamide 6/11/12 α,ω -insaturé.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la photoréticulation sous UV, en présence d'un photoamorceur de type II, du copolyamide 6/11/12 α,ω -insaturé précédemment synthétisé. Le matériau final a été obtenu selon le cycle suivant :

- fusion de la poudre à 125°C pour obtenir un film d'épaisseur uniforme
- refroidissement du film formé à une température T ($50 < T < 125^\circ\text{C}$) et irradiation UV à la température T.

L'analyse par RMN ^1H des matériaux formés a permis de confirmer la possibilité d'établir des liaisons covalentes entre chaînes de polyamide par ce procédé photochimique. Il a en effet été montré que les doubles liaisons allyliques réagissent selon un taux de conversion pouvant atteindre 100% à l'état complètement fondu et pour un temps d'irradiation suffisamment long (au moins 5 min) en présence de benzophénone, et que parallèlement les CH_2 en α des ponts amide sont eux aussi engagés dans la formation d'un réseau covalent d'autant plus dense que la température et le temps d'irradiation sont élevés. La 4-phénylbenzophénone s'est révélée en revanche moins efficace que la benzophénone.

L'analyse par DSC des matériaux irradiés a permis de montrer que l'établissement de ce réseau covalent gênait la recristallisation du matériau lors de son refroidissement à température ambiante après irradiation, ceci pouvant aller jusqu'à l'absence totale de zones cristallines lorsque le réseau covalent est le plus dense.

Les conséquences de ces variations de structures cristallines/amorphes se sont révélées négligeables en ce qui concerne la T_g , la stabilité thermique et la résistance au gonflement à l'eau, à l'acétone et à l'acétonitrile des matériaux obtenus. En revanche, le matériau gonfle d'autant plus facilement dans l'éthanol que la phase amorphe est importante.

Compte tenu de tous ces résultats expérimentaux, nous pouvons penser que, pour ce copolyamide 6/11/12 α,ω -insaturé, les meilleures conditions d'irradiation se situeront pour une température inférieure à 80°C.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse, réalisée en collaboration avec le groupe Arkéma, était d'élaborer un revêtement poudre UV à base de polyamide pour supports sensibles aux hautes températures et d'en étudier le comportement sous UV.

Les polyamides ayant une T_f avoisinant les 200°C, donc très élevée, nous avons dû l'abaisser aux environs de 110°C en diminuant leur masse molaire moyenne, grâce à un limiteur de chaînes. Cependant, une faible \overline{M}_n a pour conséquence de diminuer la cristallinité du polyamide et donc d'engendrer une perte en propriétés mécaniques du revêtement final. Nous avons donc introduit en extrémités de chaînes du polyamide, par l'intermédiaire du limiteur de chaînes, des doubles liaisons photopolymérisables afin de pouvoir compenser la perte de cristallinité par la création de ponts de réticulation entre chaînes sous UV.

Notre étude a donc commencé par la synthèse d'un homopolyamide à base d'acide 11-aminoundécanoïque. Nous avons limité la taille des chaînes avec l'acide undécènoïque (AU), porteur d'une insaturation. Ainsi, nous avons obtenu un polyamide 11 α,ω -insaturé de faible \overline{M}_n (de l'ordre de 7000 g/mol) mais présentant une T_f de 190°C. La diminution de la masse molaire n'a donc pas eu l'effet escompté. Nous nous sommes donc orientés, dans un second temps, vers la synthèse de copolyamides.

Après avoir testé différents monomères, nous avons finalement obtenu un copolyamide α,ω -insaturé satisfaisant nos critères et avec lequel nous avons poursuivi notre étude. Ce copolyamide est constitué en moyenne de 20 motifs d'acide 6-aminocaproïque, 12 motifs d'acide 11-aminoundécanoïque, 12 motifs d'acide 12-aminododécanoïque, possède une \overline{M}_n égale à 7250 g/mol, une température de fusion de 107°C et un taux de cristallinité de 17 %.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la localisation des sites radicalaires responsables du mécanisme de photopolymérisation de ce type de polyamide. L'étude a été réalisée sur des molécules modèles en présence de benzophénone, un photoamorceur de type II. Les molécules modèles ont été choisies pour leurs fonctions chimiques différentes (acide carboxylique, double liaison, amine primaire, amide) susceptibles d'être présentes sur le polyamide.

La spectrométrie de masse nous a permis de montrer que chaque molécule modèle testée est capable, sous UV, de perdre un ou plusieurs H[•] par attaque de la benzophénone au moins en α de la fonction chimique la caractérisant ou encore sur l'atome d'N présent sur les fonctions amine et amide.

Cette étude a également mis en évidence que la présence de double liaison conduit à la formation de liaisons covalentes entre molécules soit par couplage, soit par un processus de polymérisation en chaîne.

L'étude de la photoréticulation sous UV du copolyamide synthétisé en présence d'un photoamorceur de type II a permis de confirmer l'établissement de liaisons covalentes entre chaînes de polyamide par ce procédé photochimique.

En faisant varier la température et la durée d'irradiation du mélange réactionnel, nous avons constaté que ces paramètres, conduisant à des variations de structures cristallines/amorphes, avaient peu d'influence sur la stabilité thermique et la résistance au gonflement à l'eau, à l'acétone et à l'acétonitrile des matériaux obtenus. En revanche, dans le cas de l'éthanol, le matériau gonfle d'autant plus facilement que la phase amorphe est importante.

Il s'avère au final que les meilleures propriétés du revêtement résultent d'un compromis entre taux de cristallinité et taux de réticulation. En l'occurrence, elles sont obtenues pour une température d'irradiation inférieure à 80°C, domaine de température pour lequel on observe une réticulation dans les zones amorphes tout en conservant un taux de cristallinité élevé.

Enfin, comparés aux produits référents d'Arkéma, les matériaux obtenus dans les conditions d'irradiation de notre étude présentent des propriétés satisfaisantes pour l'application visée. Notons, par ailleurs, que cette formulation est loin d'être optimisée (formulation, masse molaire, nature des insaturations...), seul l'optimum entre cristallinité et réticulation ayant été recherché.

ANNEXES

I.1. Synthèse de copolyamides α,ω -insaturés

Nous avons utilisé le même montage pour les deux étapes de la synthèse. Ce montage est constitué d'un réacteur muni d'une agitation mécanique, d'un appareil de Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote (schéma I.1).

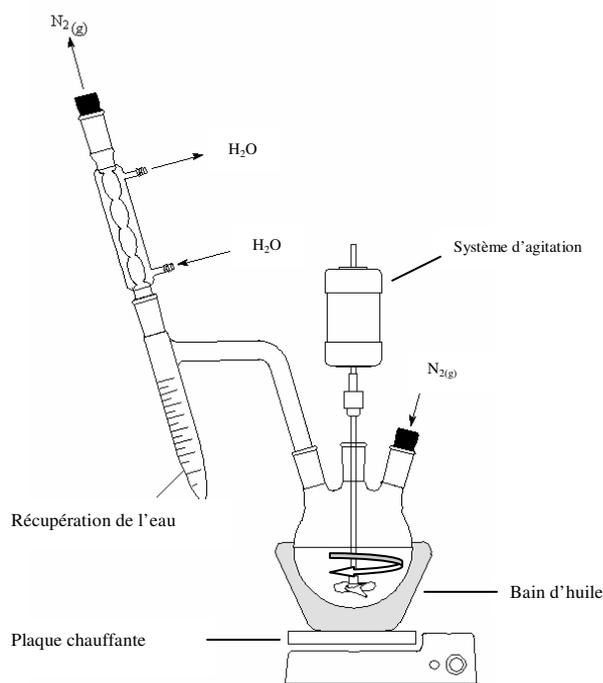


Schéma I.1 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse de copolyamides

Le mélange réactionnel est mis sous flux d'azote de 0,25 bar pendant 20 min avant que le réacteur ne soit plongé dans un bain d'huile à 220°C. Après fusion des réactifs, le mélange réactionnel est mis sous une agitation mécanique (150 trs/min). La réaction se déroule sous un balayage d'azote qui sert surtout à drainer la vapeur d'eau vers le réfrigérant. La récupération de l'eau permet de déplacer l'équilibre de polycondensation vers la formation du polyamide.

A la fin de la réaction, le produit synthétisé est laissé à refroidir complètement à température ambiante dans le réacteur fermé pendant au moins 1 heure sous balayage d'azote.

Après refroidissement, le polymère, de couleur blanche, reste collé au fond du réacteur. Pour récupérer le polymère, on le refroidit à l'azote liquide en-dessous de sa Tg

(comprise entre 40 et 45°C¹⁻⁵). On obtient un bloc qui est cassé en morceaux à l'aide d'un marteau. Les morceaux obtenus sont ensuite introduits dans un broyeur pour être réduits en poudre.

II.2. Synthèse des amides modèles

Dans un tube en pyrex de 50 mL, on introduit la dodécylamine (3,6 g ; 0,02 mole) puis l'acide laurique (4,0 g ; 0,02 mole) ou l'acide undécénoïque (3,7 g ; 0,02 mole). La réaction d'amidification est réalisée à 140°C sous agitation mécanique et sous courant d'azote pendant 6 h. Le produit brut est recristallisé 3 fois dans de l'acétate d'éthyle.

-
- ¹ : Guerin B., *Polyamides*, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites **A 3 360** (2005) 1-19
- ² : Serpe G., Chaupart N., Verdu J., *Ageing of polyamide 11 in acid solutions*, *Polymer* **38(8)** (1997) 1911-1917
- ³ : Zhang Q., Mo Z., Zhang H., Liu S., Cheng S.D.Z., *Crystal transitions of Nylon 11 under drawing and annealing*, *Polymer* **42** (2001) 5543-5547
- ⁴ : Jolly L., Tidu A., Heizmann J.-J., Bolle B., *Microstructure evolution in polyamide PA11 under small uniaxial extension*, *Polymer* **43** (2002) 6839-6851
- ⁵ : Qi Fang Li, Dong Gil Kim, De Zhen Wu, Kun Lu, Ri Guang Jin, *Effect of maleic anhydride graft ratio*, *Polymer Engineering and Sci.* **41(12)** (2001) 2155-2161

II.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'appareil que nous avons utilisé est un appareil Perkin Elmer DSC7. Le schéma du système est donné figure II.1.

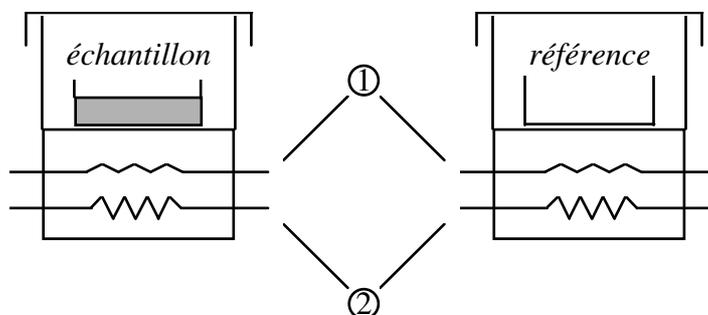


Figure II.1 : Principe d'un appareil de DSC.

Le système est divisé en 2 boucles de contrôle. La première ① sert au contrôle de la température, la seconde ② permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence, d'ajuster la puissance d'entrée de manière à compenser cette différence. Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dt , est enregistré.

Le refroidissement du bloc est assuré par de l'eau permettant de travailler à partir de 30°C. L'étalonnage en température et en énergie (seulement par l'indium) a été effectué avec deux standards :

Indium : $T_f = 156,6^\circ\text{C}$
 $\Delta H_f = 28,45 \text{ J/g}$

Zinc : $T_f = 419,5^\circ\text{C}$

II.1.1. Utilisation en DSC classique

Toutes les analyses ont été réalisées avec une vitesse de montée en température de 10°C/min, sous atmosphère d'azote (20 mL/min), avec des prises d'essais de 20 mg.

II.1.2. Utilisation en photoDSC

Le bloc de couverture standard a été remplacé par un couvercle avec deux fenêtres de quartz de manière à ce que le rayonnement UV puisse pénétrer dans les 2 fours de la tête de mesure. Les fenêtres en quartz permettent de ne pas modifier la circulation du gaz inerte.

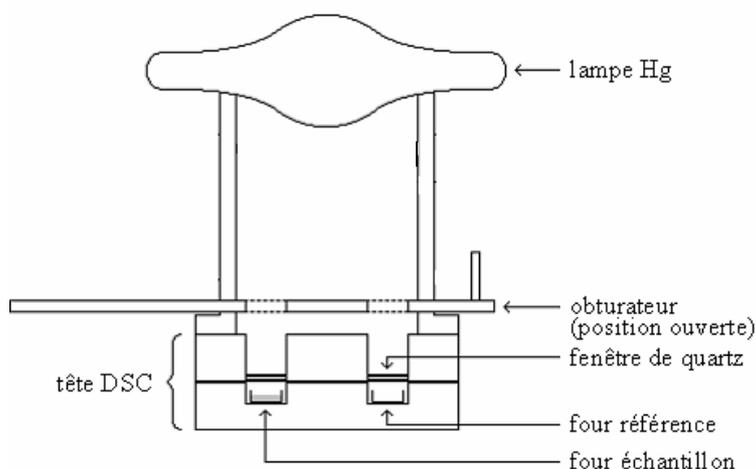


Figure II.2 : Extension optique du calorimètre DSC 7 Perkin Elmer.

L'extension optique du calorimètre est constituée :

- d'une source lumineuse munie d'un dispositif d'alignement optique et d'un filtre qui permet d'éliminer la lumière parasite IR du spectre de la lampe
- d'un obturateur manuel ou automatique (précision : $\pm 0,1$ s.) permettant de contrôler le temps d'irradiation.

Le radiomètre employé pour mesurer l'intensité de la lampe UV, en mW.cm^{-2} , est un VLX-3W de Vilber équipé de sondes centrées sur 254, 314 et 366 nm et positionnées à hauteur de l'échantillon.

II.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H et ^{13}C)

Les spectres sont enregistrés à 300 MHz sur un appareil de type BRUKER AC 300. Le nombre de scans de chaque analyse est de 16 et le temps de relaxation est de 10s.

Les échantillons sont analysés dans le chloroforme deutéré et/ou de l'anhydride trifluoroacétique.

II.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

II.3.1. Principe de la diffractométrie à compteur

Si un faisceau monochromatique de rayons X, de longueur d'onde λ , rencontre un matériau semi-cristallin, une partie du faisceau est diffractée de façon cohérente par le cristal, c'est à dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X soit observable, il faut que les rayonnements diffusés soient en phase, formant ainsi un faisceau diffracté. Cette condition est exprimée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d \sin\theta$$

avec d : distance entre les plans réticulaires,

θ : angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

n : ordre de réflexion.

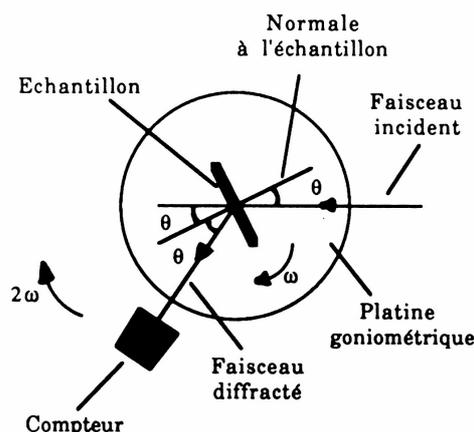


Figure II.3 : Diffractomètre à compteur.

Dans le diffractomètre à compteur (Figure II.3), l'échantillon plan est placé au centre d'une platine goniométrique. Il est bombardé par un rayonnement X faisant un angle θ avec la

normale au plan de l'échantillon. Cet échantillon tourne à la vitesse angulaire ω . A la périphérie de la platine, un compteur tourne à la vitesse angulaire 2ω et est donc capable de recueillir les rayons X diffractés, sortant de l'échantillon et faisant un angle de 2θ avec le rayonnement incident. Lorsque θ varie, le compteur relié à une base d'enregistrement permet d'obtenir directement l'intensité recueillie en fonction de l'angle θ .

II.3.2. Appareillage

Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre Siemens D5000 constitué des éléments suivants :

- un tube à rayons X au cobalt ($\lambda_{Co} = 1,78897 \text{ \AA}$),
- un porte-échantillon : il faut respecter le plan horizontal de référence, sinon les mesures sont faussées,
- un compteur à scintillations : il enregistre les intensités diffractées,
- un goniomètre : il représente les 2 cercles solidaires respectivement du porte-échantillon (vitesse angulaire θ) et du compteur à scintillations (vitesse angulaire 2θ). La précision angulaire est de $0,001^\circ$.

Le logiciel DIFFRAC AT comprend plusieurs programmes permettant entre autres d'acquérir et de traiter des spectres ainsi que de comparer les mesures avec une base de données.

Conditions d'analyse :

La plage de mesure s'étend de $2\theta = 5^\circ$ à 80° .

Le pas de mesure est fixé à $0,02^\circ$.

La durée de mesure pour chaque pas est comprise entre 1 à 5s. Une durée longue permet d'affiner la mesure de diffraction, évitant ainsi un lissage, mais allonge en contrepartie la durée d'acquisition du spectre.

II.4. Analyse thermogravimétrique (TGA)

Un appareil Perkin Elmer modèle TGA7 a été utilisé. Il est composé de deux éléments principaux : une ultramicrobalance très sensible et un four.

La microbalance est capable de détecter une variation de 0,1 µg pour une capacité maximale de 1,3 g. L'échantillon est placé dans la coupelle et le fléau maintenant le plateau dévie. Cette déviation est mesurée par des capteurs optiques, et est compensée par un apport de courant pour le ramener à sa position initiale. La quantité de courant fourni est directement liée à la masse de l'échantillon.

Le four, entouré de platine, permet de travailler de la température ambiante à 1000°C, mais surtout permet des montées en température très rapide (200 K/min). Un thermocouple chromel-alumel à proximité de la nacelle de l'échantillon régule la puissance à fournir pour chauffer l'échantillon au cours de l'analyse et permet un bon suivi de la température de l'échantillon pendant le chauffage.

L'étalonnage a été effectué avec de l'Alumel dont le point de Curie est à 163°C et du Perkalloy dont le point de Curie est à 596°C.

Toutes les analyses ont été réalisées sous atmosphère d'azote de débit égal à 20 mL/min, avec une vitesse de montée en température fixée à 10°C/min, avec des prises d'essais 10 à 15 mg.

II.5. Spectrométrie de masse (MS)

La fragmentation des ions est obtenue par application d'une radiofréquence d'amplitude variable dite résonante. Plus la valeur d'amplitude (en V) est élevée, plus la fragmentation est énergétique. Il est possible d'appliquer une valeur d'amplitude précise (option "smartfrag off"), ou bien de balayer sur un ensemble de valeurs d'amplitude (option "smartfrag on"), plage allant de 30 à 200 % de la valeur d'amplitude par défaut. Il est

également possible de varier le temps de fragmentation dans le piège ionique quadripolaire. Ce dernier est par défaut à 40 ms.

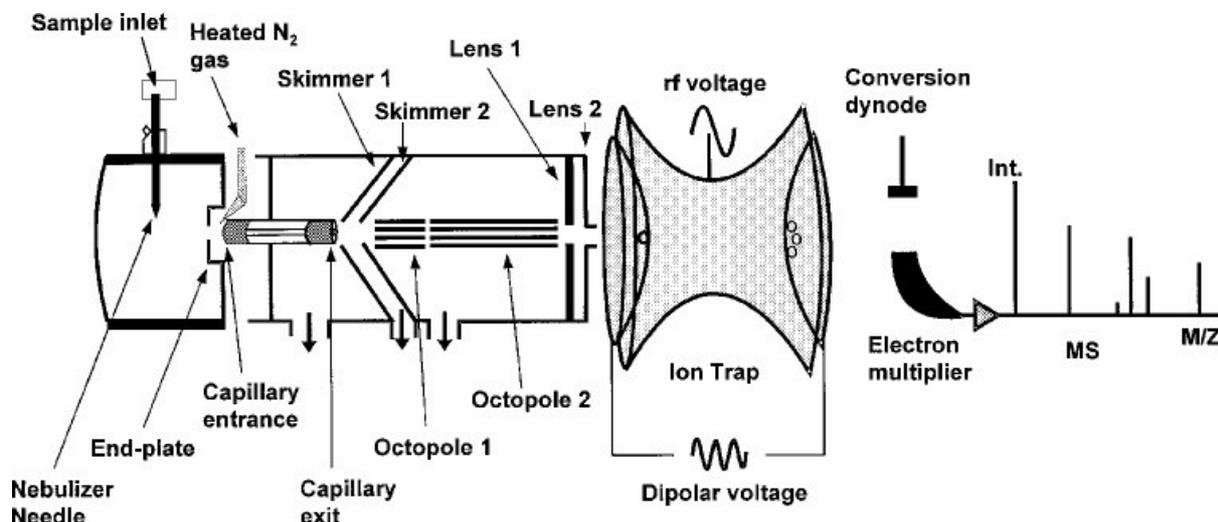


Figure II.4 : Schéma de l'ESI-QIT Esquire~LC (Bruker Daltonics)



Figure II.5 : Fenêtres de contrôles des paramètres du spectromètre de masse Esquire~LC (Bruker Daltonics). a) mode simple permettant l'optimisation automatique en fonction de la valeur m/z de l'ion ("target mass"), de l'énergie de transmission ("Compound stability") et de la profondeur du puits de piégeage ("trap drive") b) mode permettant l'ajustement manuel de chacun des paramètres de transmission de l'ion.

L'ensemble des expériences a été réalisé sur un piège ionique quadripolaire associé à une source ESI (Esquire~LC, Bruker Daltonics) (figure II.4). La vitesse de balayage était de 13000 m/z par seconde pour un Δm 0,6 Th.

Deux fenêtres du logiciel de pilotage Esquire Control 6.16 sont représentées figure II.5. Celles-ci permettent le réglage des paramètres du spectromètre de masse de façon automatique (figure II.5a) ou chaque paramètre individuellement (figure II.5b). Le logiciel de traitement des données est Data Analysis 3.0.

L'optimisation des paramètres peut se faire automatiquement grâce à l'option "target mass". La valeur donnée à cette option correspond à la valeur m/z de l'ion pour laquelle l'ensemble des paramètres allant de la sortie du capillaire ("capillary exit") au détecteur est optimisé. Plus la valeur de m/z s'éloigne de celle du "target mass", moins les conditions de transmission et de piégeage des ions sont favorables. Une seconde option appelée "wide" permet d'élargir cette plage de valeur centrée sur la valeur de "target mass".

La valeur de tension de cône (V_n) ("Cap Exit Offset") correspond à la différence de potentiel appliquée entre la sortie du capillaire et le premier "skimmer". Celle-ci peut être ajustée de deux manières. La valeur souhaitée peut être directement appliquée et, dans ce cas, seule la tension de la sortie du capillaire est modifiée. Ou bien, une option appelée "compound stability" permet l'ajustement automatique du V_n en modifiant à la fois la tension de la sortie du capillaire et celle du premier "skimmer". Cette dernière méthode permet de modifier le V_n tout en maintenant la meilleure transmission possible vis-à-vis de la valeur de la "target mass". Cependant, cette option "compound stability" ne permet pas d'appliquer une valeur précise du V_n . L'ajustement du V_n se fait par rapport à une valeur de référence appliquée pour la valeur de "target mass". Il est bien sûr possible de voir à quelle valeur de V_n correspond la valeur du "compound stability" appliquée.

Le terme "température de la source" correspond ici à la température du gaz de séchage situé en amont du capillaire. La température de ce gaz de séchage est classiquement de 200 °C à un débit de 5 L/min pour un débit d'infusion de 180 μ L/h (Cole Palmer, Vernon Hills, Illinois, USA).

L'ICC correspond à une valeur relative du nombre d'ions accumulés dans le piège ionique quadripolaire. Il est possible de ne pas prendre en compte cette option et dans ce cas d'ajuster l'intervalle de temps pendant lequel les ions pénètrent dans le piège ("Max Accu Time").

Le nombre de scans effectué pour l'obtention d'un spectre est défini par le paramètre "Average". Le "Rolling Averaging" correspond au nombre de scans précédant le scan actuel et le pondérant.

II.6. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les propriétés mécaniques des revêtements ont été mesurées sur un appareil Perkin Elmer DMA7. Le kit de compression utilisé est composé d'une sonde cylindrique en acier de 3 mm de diamètre et d'une plate-forme métallique sur laquelle est déposé l'échantillon (figure II.6).

L'ensemble sonde / échantillon plonge dans un four dont la température peut varier de -150 à +300°C. Un thermocouple situé à proximité de l'échantillon régule la puissance à fournir pour chauffer l'échantillon au cours de l'analyse. Le refroidissement du bloc de régulation du four est assuré par de l'azote liquide.

La calibration de l'appareil en température a été effectuée avec deux standards : le *n*-décane ($T_f = -29,7^\circ\text{C}$) pour les basses températures et l'Indium ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$) pour les hautes températures.

Toutes les analyses sont réalisées sous atmosphère d'hélium. Les composantes statique et dynamique de la contrainte imposée sont respectivement égales à 210 mN et 200mN. Les valeurs de ces forces sont fixées de manière à obtenir une déformation ayant une amplitude environ égale à 1µm avant l'analyse. Elles sont ensuite maintenues constantes au cours de l'expérience. La fréquence d'oscillation de la sonde est de 1 Hz. La vitesse de montée en température est fixée à 10°C/min.

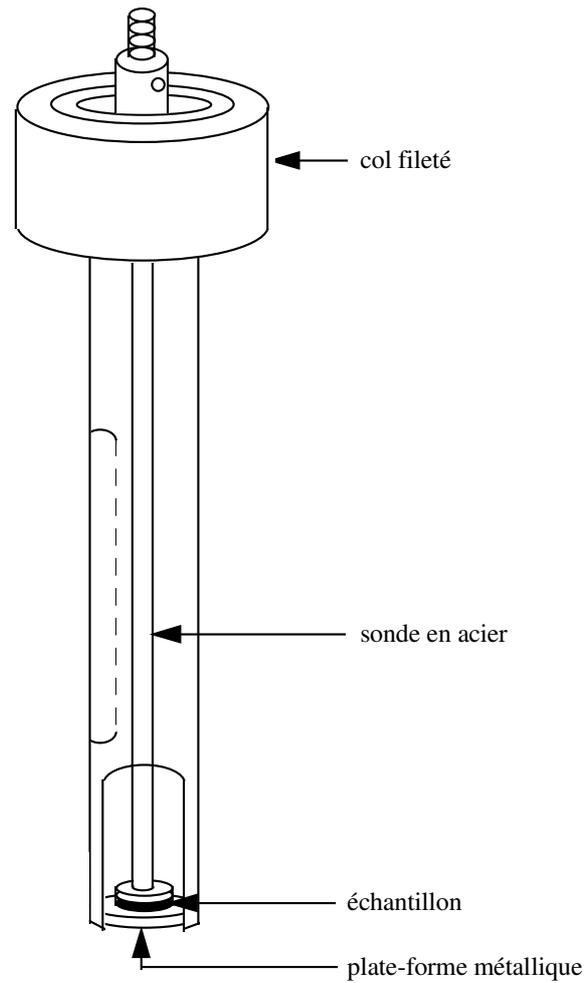
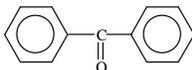
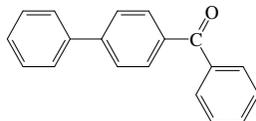
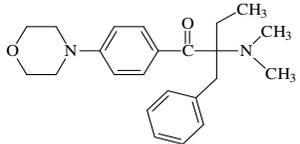
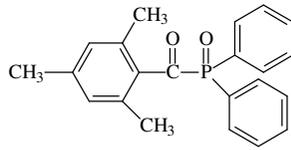


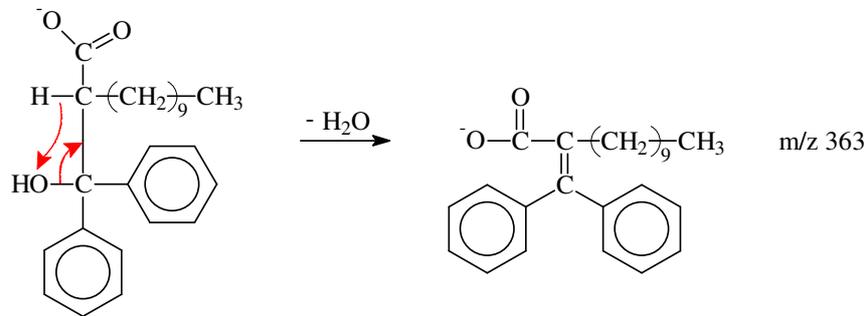
Figure II.6 : Schéma du kit de compression utilisé

La température de transition mécanique T_{α} est déterminée au maximum de $\tan \delta$ et est assimilée à la température de transition vitreuse T_g .

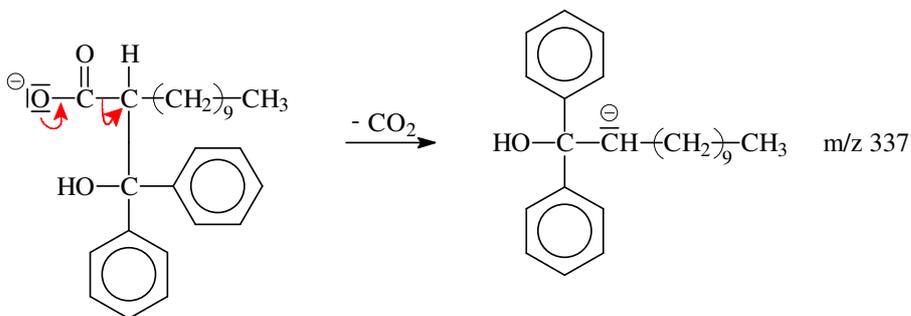
Nom	Nom commercial	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Longueur d'onde d'absorption max (nm)	Etat physique
Diphénylcétone	Benzophénone		Acros Organics	182	254	poudre blanche
(1,1'-biphényl)-4-yl)phénylméthanone	4-phénylbenzophénone		Acros Organics	258	290	poudre jaune-orangée
2-benzyl-2-(diméthylamino)-1-[4-(4-morpholinyl)-1-propanone]	Irgacure 369 [®]		Ciba-Geigy Specialities	367	325-335	poudre légèrement jaune
Oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphényl-phosphine	Lucirin TPO [®] (MAPO)		BASF	348	380	poudre légèrement jaune

Cas du mélange réactionnel AL + BP

Perte d'H₂O



Perte de CO₂



Perte de benzène et de CO

