



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

Présentée à

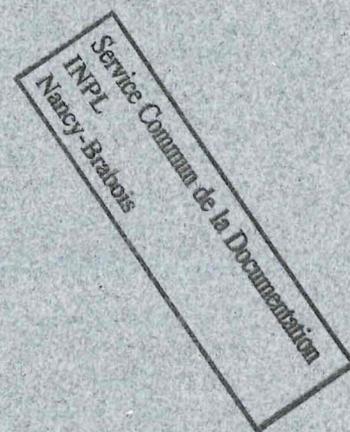
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'I.N.P.L.

par

Christian BECKER
Ingénieur E.N.S.E.E.G.
Master of Science



SYSTEMES POLYMERISABLES A FAIBLE RETRAIT ET ETUDES DE MATERIAUX POUR LA STEREOLITHOGRAPHIE A LASER CO2

Soutenu le 29 Octobre 1994 devant la Commission d'examen

MM. C. Armeniades	Rapporteur
D. J. Lougnot	Rapporteur
J. C. André	Examineurs



1360 284 226

94 INPL T32N

THESE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour obtenir le titre de

[M] 1994 BECKER, CR.

DOCTEUR de l'I.N.P.L.

par

Christian BECKER
Ingénieur E.N.S.E.E.G.
Master of Science

**SYSTEMES POLYMERISABLES A FAIBLE RETRAIT
ET ETUDES DE MATERIAUX POUR LA
STEREOLITHOGRAPHIE A LASER CO₂**

Soutenue le 29 Octobre 1994 devant la Commission d'examen

MM. C. Armeniades	Rapporteur
D. J. Lougnot	Rapporteur
F. Pla	
S. Corbel	
J. C. André	Examineurs

à ma famille,
en témoignage d'affection



Remerciements

Ce travail a été effectué au département Génie Chimique de *Rice University*, Houston, Texas sous la direction de Monsieur le Professeur Constantine Armeniades. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude pour sa confiance, ses conseils et le soutien moral et financier qu'il m'accorda tout au long de ces cinq années dans son groupe de recherche.

Je remercie Monsieur Jean-Claude André pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse en France malgré ses nombreuses charges.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur Gus Nichols de *Diversified Chemistry Incorporated*, d'une part pour l'aide scientifique, les nombreux conseils et la formation qu'il m'a apporté sur la chimie des polymères pendant plus de quatre ans et d'autre part pour son amitié.

Enfin, je remercie les membres de mon jury, Messieurs Francis Pla et Daniel Lougnot qui ont aimablement accepté de juger ce travail. Je ne saurais oublier Monsieur Serge Corbel qui, outre sa participation à mon jury, a bien voulu tester certains de mes échantillons lors de mes travaux sur la stéréolithographie.



RESUME

Systèmes polymérisables à faible retrait et
études de matériaux pour la stéréolithographie à laser CO₂

par

Christian Becker

Cette thèse concerne l'étude des matériaux polymérisant avec de faibles variations de volume et dont les caractéristiques mécaniques sont compatibles avec les exigences d'applications pratiques telle que la stéréolithographie. Trois méthodes de réduction du retrait et leurs applications ont été étudiées:

Le premier système étudié comporte un monomère polyfonctionnel, un monomère difonctionnel possédant un point d'ébullition relativement bas et un polymère thermoplastique. Lors d'une polymérisation rapide, le système développe une exothermicité importante conduisant à une séparation de phase visualisée par un système translucide et une réduction du retrait. Les résultats expérimentaux montrent que le retrait est compensé, dans le domaine séparé, par la formation de cavités sous le double mécanisme de nucléation et de cavitation.

Le deuxième système consiste en l'ouverture lors de la polymérisation de monomères comportant un ou plusieurs cycles sous contraintes. Les composés bicycliques oxygénés en raison des mauvaises propriétés mécaniques des polymères correspondants ne peuvent être utilisés qu'en conjonction avec un autre polymère. Cependant, quelques rares monomères tels que ceux contenant le groupe norbornène présentent potentiellement de bonnes caractéristiques mécaniques et un retrait faible.

Le troisième système utilise les changements de masses volumiques lors du passage de l'état cristallin à l'état amorphe. La dépolymérisation du nylon a été choisie comme modèle dans l'étude de la destruction du système cristallin d'un polymère et montre la faisabilité du procédé.

L'ensemble de ces techniques a servi à étudier le potentiel d'un procédé et d'un matériel nouveaux, adaptés à la stéréolithographie utilisant un laser CO₂. Trois retombées notables de cette recherche sont la synthèse d'un di-anhydride d'acide liquide, d'un composé tri-anhydride d'acide très compact, tout deux particulièrement efficaces, et le développement du recyclage possible du nylon en un poly amide-imide.

Mots-clefs: polymère, bicyclique, époxy, anhydride, amide, retrait, stéréolithographie

ABSTRACT

Study of Low Cure Shrinkage Polymerization and Systems for CO₂ Laser Stereolithography

by

Christian Becker

This thesis concerns the study of materials that undergo minimal shrinkage during polymerization and which are applicable to the stereolithography process. Three methods of cure shrinkage reduction were applied and studied.

In the first method, the system is a resin composed of a polyfunctional monomer, a difunctional monomer with a low boiling point and a thermoplastic polymer. Upon fast polymerization, the system becomes highly exothermic and a phase separation occurs. This system develops a translucent appearance and shows reduced shrinkage. The experiments show that the cure shrinkage is reduced in the phase-separated domains by the formation of micro-cavities under the dual mechanism of nucleation and cavitation.

The second method is based on the ring-opening polymerization of one or more strained bicyclic organic compounds. These monomers are difficult to polymerize and give polymers with poor mechanical properties. Consequently, they must be used in conjunction with another polymerizing system. Only a few monomers such as those including a norbornene group have been successfully incorporated into systems that produce polymers with good mechanical properties and low cure shrinkage.

The third method exploits the differences between the densities of the crystalline and glassy states. The unzipping of nylon was chosen as model for studying the depolymerization and destruction of a polymer's crystalline structure with simultaneous formation of a new glassy polymer.

These techniques were used to develop a new process and materials potentially adaptable to CO₂ laser stereolithography that generate a polymer with zero cure shrinkage. Three noteworthy spin-offs of this research are the synthesis of a liquid acid di-anhydride and a compact acid tri-anhydride, both of which are particularly efficient, and the development of a new technique for recycling nylon into a poly (amide-imide).

Key words: polymer, bicyclic, epoxy, anhydride, amide, shrinkage, stereolithography

SOMMAIRE

I. Introduction générale	1
II. Etude bibliographique des différents procédés utilisés	3
II.1. Introduction: le retrait et les problèmes qui s'y rapportent	3
II.2. Revue des différents travaux sur les monomères bicycliques	6
II.2.1. Les spiro-ortho-carbonates	6
II.2.2. Les spiro-bislactones	9
II.2.3. Les spiro-ortho-esters	10
II.2.4. Les bicyclo-ortho-esters	11
II.2.5. Les kétal-lactones	12
II.2.6. Ouverture de composés bicycliques par photopolymérisation	12
II.3. Compensation et contrôle du retrait à l'aide d'additifs thermoplastiques	13
II.3.1. Les additifs thermoplastiques-LPA	13
II.3.2. Les mécanismes compensateurs proposés	13
II.3.2.1. Expansion thermique	13
II.3.2.2. Réduction du gauchissement par développement contrôlé de fissures	15
II.3.3. Influence des additifs thermoplastiques sur la polymérisation	16
II.4. Le contrôle du retrait dans les systèmes chargés	17
II.5. Mesure des contraintes internes	18
II.6. La photo-mécano-chimie	19
Références bibliographiques	21

III. Réduction du retrait par séparation de phase	33
III.1. Introduction	33
III.1.1. Polymérisation lente	34
III.1.2. Polymérisation rapide	35
III.2. Etude des effets de la composition sur le retrait à l'aide de diagrammes ternaires	37
III.2.1. Description du système étudié	37
III.2.2. Résultats	37
III.3. Le phénomène d'opacification lors de la polymérisation et séparation de phase	40
III.4. Polymérisation sous pression	46
III.5. Proposition d'un mécanisme de formation des cavités	48
III.6. Etude de la réticulation	53
III.6.1. Comportement du réseau en présence de solvant	53
III.6.2. Extraction sélective des domaines non-réticulés	53
III.7. Etude du mécanisme de nucléation par photopolymérisation	56
III.8. Etude d'autres systèmes similaires	57
III.8.1. Systèmes à base de styrène	58
III.8.1.1. PS/STYRENE//EGDMA	58
III.8.1.2. PMMA/STYRENE//EGDMA	60
III.8.2. Systèmes à base d'acrylonitrile	64
III.9. Conclusion	65
Références bibliographiques	67

IV. La réduction du retrait induite par reconfiguration moléculaire	69
IV.1. Introduction	69
IV.2. Les problèmes liés à l'ouverture et à la polymérisation de cycles	69
IV.2.1. Rappel sur les bicycliques et les spiro-ortho-esters	69
IV.2.2. Les composés macrocycliques	71
IV.2.3. Les monomères ayant des cycles sous contraintes	74
IV.2.4. Une résine polycyanate sans retrait	76
IV.2.5. La formation des caténanes	77
IV.3. La dépolymérisation contrôlée des polyamides	78
IV.3.1. Introduction et principe	78
IV.3.2. Présentation des composés chimiques	79
IV.3.2.1. Les polyamides	79
IV.3.2.2. Les anhydrides d'acides	81
IV.3.3. La chimie de dépolymérisation du nylon	82
IV.3.4. Résultats expérimentaux et interprétation	85
IV.3.4.1. Etude de l'expansion	85
IV.3.4.2. Point de fusion	89
IV.3.5. Les molécules capables d'intégrer une dépolymérisation	91
IV.3.5.1. Utilisation des poly (anhydrides d'acides)	91
IV.3.5.2. Utilisation des résines époxydes	92
IV.3.5.3. Utilisation des résines acryliques	93
IV.3.5.3.1. Elaboration d'un système à viscosité réduite	94
IV.3.5.3.2. Elaboration d'une molécule acrylate-anhydride d'acide	96
IV.3.6. Réutilisation et transformation du nylon	98
IV.4. Conclusion	100
Références bibliographiques	102

V. Développement d'un nouveau procédé adapté à la stéréolithographie	109
V.1. Introduction	109
V.2. Composition et propriétés chimiques de la résine utilisée	110
V.2.1. Composition de la résine	110
V.2.2. La résine époxyde	111
V.2.3. L' anhydride d'acide	114
V.2.4. Les catalyseurs	115
V.3. Etude des propriétés physiques de la résine liquide	116
V.3.1. Introduction	116
V.3.2. Etude du retrait	118
V.3.2.1. Introduction	118
V.3.2.2. Analyse des résultats	118
V.3.2.3. Observation microscopique	120
V.3.2.4. Influence de la concentration en catalyseur sur le retrait	120
V.3.3. Etude de la viscosité	123
V.3.4. Influence de la taille des particules de TTT sur la viscosité	127
V.4. Etude de la cinétique de polymérisation	129
V.4.1. Introduction	129
V.4.2. Détermination du temps de gélification	129
V.4.2.1. Procédure	129
V.4.2.2. Calcul de l'énergie d'activation, E_a	131
V.4.2.3. Discussion	134
V.4.3. Durée de fusion des particules de TTT	135
V.5. Etude des problèmes liés à la sédimentation	138
V.5.1. Distance entre les particules solides	138
V.5.2. Etude de la sédimentation	144
V.6. Fabrication d'une pièce	146
V.7. Conclusion	146

Références bibliographiques	148
VI. Conclusion générale	154
Annexe	156

I. Introduction générale

Il est avantageux de disposer d'une pièce prototype avant de lancer une production en série industrielle de cette dernière. Il est également intéressant de pouvoir réaliser des maquettes soit artistiques, soit architecturales. Malheureusement, la construction d'un objet tridimensionnel qui ne possède pas de symétrie spécifique est délicate et coûteuse. Jusqu'à présent, la plupart des techniques de réalisation reposaient sur l'emploi de plans cotés et sur les méthodes traditionnelles de modelage. Depuis quelques années cependant, les machines-outils à commande numérique ont permis la réalisation de pièces complexes à partir de systèmes de conception assistée par ordinateur (CAO).

De plus, le récent développement de nouvelles techniques de photopolymérisation permet maintenant de fabriquer directement des objets 3D, en particulier par polymérisation induite par laser d'un liquide monomère, assistée par ordinateur. Ce procédé, qui permet de s'affranchir de toutes les interactions mécaniques, est beaucoup plus rapide que les méthodes traditionnelles et n'est en principe limité que par l'imagination de son utilisateur.

Le procédé commence avec la construction d'images 3D de l'objet. Les données accumulées sont manipulées mathématiquement de façon à découper l'objet en tranches et en volumes élémentaires. Sur l'appareil, un faisceau laser guidé par ordinateur peut être concentré en tout point de la solution de liquide monomère. Pour amorcer la polymérisation, le rayon laser est dirigé et pointé sur le volume élémentaire choisi qui va polymériser de façon locale par absorption de la lumière. Cette procédure est répétée pour l'ensemble des éléments de volume de la forme à produire, l'objet étant ainsi construit couche par couche.

Utilisant cette méthode de polymérisation couche par couche, on peut construire des objets (généralement d'une cinquantaine de centimètres) avec une précision de l'ordre du dixième de millimètre.

De nombreux articles (et livres) ont été publiés sur les nombreuses variantes et diverses techniques, souvent très originales, développées sur ce même principe. Néanmoins, cette thèse étant orientée spécifiquement sur les matériaux, je ne développerai pas l'aspect système sur lequel maintes études ont été réalisées par ailleurs [1].

Tout procédé de stéréolithographie comprend en effet deux aspects: l'aspect système et l'aspect matériau. L'aspect système, déjà très avancé, est passé il y a peu au stade

industriel. L'aspect matériau longtemps délaissé à cause des problèmes d'amorçage et de variation volumique entre monomère et polymère, revient en force. Les matériaux polymères dont la densité est faible et pour lesquels les phases liquides et solides ont des densités voisines sont préférables.

Du point de vue procédé, les monomères utilisables, tant que l'on ne cherche pas l'élaboration directe d'objets ayant des propriétés mécaniques spéciales, doivent posséder les propriétés physico-chimiques suivantes:

- rapidité de polymérisation (réticulation);
- viscosité la plus faible possible afin de diminuer le temps de réalisation d'une couche.

De tels monomères existent; il s'agit de composés de la famille des acrylates et, en moindre mesure, des époxyes. Leur amorçage photochimique est classique et généralement bien maîtrisé.

Toutefois, lors de la (photo)polymérisation, on observe une variation de volume (retrait) inhérente à la réaction. Cette réalité expérimentale a plusieurs conséquences:

- un volume élémentaire polymérisé non soutenu ayant une densité supérieure à celle du liquide aura tendance, aux effets de tension superficielle près, à couler au fond du réacteur dans lequel la transformation s'opère;
- la pièce pourra avoir des dimensions différentes de celles correspondant aux valeurs de consigne;
- la pièce finale pourra être déformée à cause de contraintes internes.

L'objectif de ma recherche est concentré sur la réduction, voire la suppression des variations de volume entre le monomère et le polymère correspondant. Cette recherche est fondée sur de nouveaux concepts et de nouveaux matériaux dans le cadre spécifique mais non exclusif de la stéréolithographie.

II. Etude bibliographique des différents procédés utilisés

II.1. Introduction: le retrait et les problèmes qui s'y rapportent

La transformation qui s'effectue lors du passage de monomère et/ou prépolymère de faible poids moléculaire à l'état de polymère (linéaire ou réticulé) conduit inexorablement à une diminution de volume de l'ensemble du système polymérisé; c'est cette différence volumique que j'appellerai retrait. On se bornera, dans l'ensemble de ce recueil, à n'étudier que les polymérisations dites d'addition où aucune molécule n'est éliminée lors de la polymérisation. En effet, lors des réactions de polycondensation (par opposition aux réactions d'addition), l'élimination de molécules amplifie (de façon proportionnelle à la taille de ces molécules) très nettement le retrait et est donc sans intérêt compte tenu de notre objectif. On excluera également l'étude des résines chargées de composés neutres (permettant de réduire le retrait par un effet de dilution) n'intervenant pas chimiquement dans la polymérisation.

Le retrait est à l'origine de contraintes souvent considérables dans les matériaux composites aux interfaces fibres-résine. Ce phénomène conduit dans bien des cas à la formation de fissures et autres défauts indésirables.

Il serait donc très intéressant d'avoir des matériaux développant une légère expansion lors de leur polymérisation pour des applications telles que la stéréolithographie, les moulages à faibles tolérances ("precision casting"), les adhésifs ou encore les amalgames dentaires pour n'en citer que quelques unes.

Le retrait induit lors de la polymérisation est dû à plusieurs facteurs. L'un des plus importants résulte du fait que, dans le matériau de départ, les molécules monomères se situent à une distance dite de Van der Waals (d'environ 3 à 5 Å) les unes des autres alors que dans le polymère correspondant, les monomères sont liés entre eux par une liaison covalente beaucoup plus courte (ex. la liaison C-C est d'environ 1.54Å). En d'autres termes, les atomes sont plus rapprochés dans le polymère qu'ils ne le sont sous la forme monomère, d'où le retrait observé. Un exemple typique d'évolution du volume lors d'une polymérisation [2] est reporté figure I.1.

A titre d'exemple, lors de la polymérisation d'un monomère de type vinylique, une double liaison et une distance de Van der Waals sont échangées pour deux liaisons de covalence simples et génèrent un retrait important de 15 à 20%.

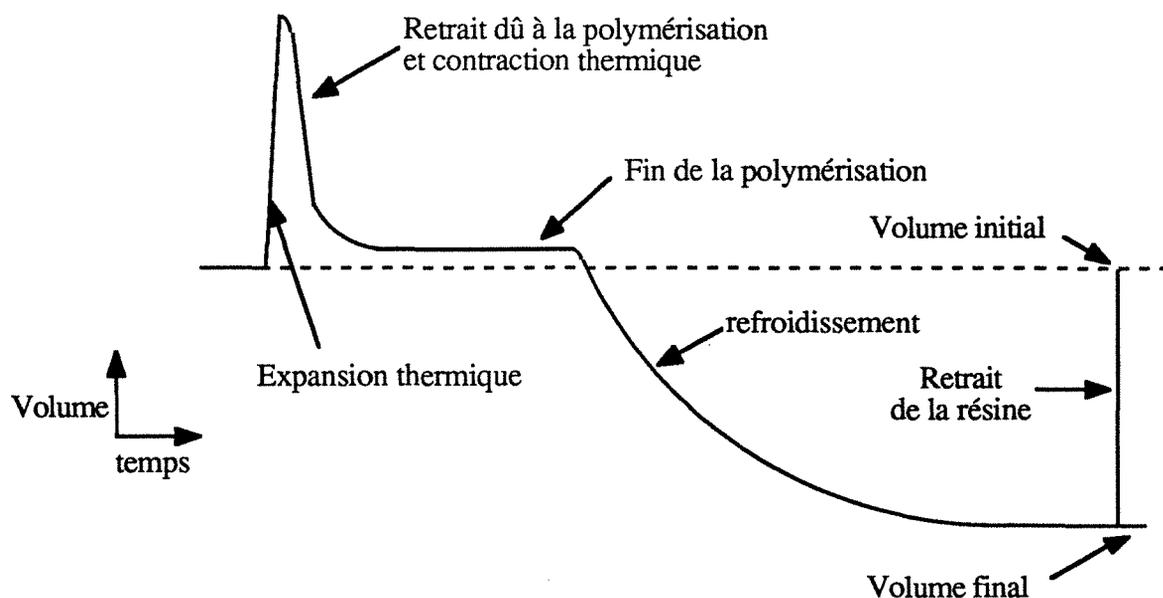


Figure I.1. Changement de volume des résines conventionnelles d'après Bartkus *et al.* [2] .

Le retrait dû à la contraction thermique peut être important surtout pour les moulages à très faible tolérance [3]. Quoique de première importance, ce type de retrait ne sera pas développé dans cette thèse.

On notera également l'importance de la configuration spatiale des molécules dans le monomère et dans le polymère. L'effet est des plus importants si l'une des phases est sous une forme cristalline, car les changements de volume entre l'état cristallin et liquide (ou plus généralement amorphe) sont souvent substantiels [4]. D'une manière générale, l'absence de retrait augmente considérablement les interactions micromécaniques entre un polymère et son support. On comprend l'intérêt tout particulier que peuvent représenter de tels matériaux dans le domaine grandissant des colles et des adhésifs.

Une méthode de calcul du retrait en fonction de la structure moléculaire a été décrite par Nichols et Flowers [5]. Ils ont pour cela établi une relation entre le retrait lors de la polymérisation et le volume de révolution de la molécule de monomère autour de son axe principal. D'une façon générale, on retiendra que plus la molécule est importante en taille, plus le retrait sera faible; conclusion logique qui ne fait que confirmer l'aspect intuitif du problème.

L'étude de la polymérisation par ouverture de cycles est plus subtile et beaucoup moins intuitive. Les polymérisations par ouverture de cycles permettent d'éviter la formation de nouvelles liaisons. En effet, le processus de polymérisation convertit les liaisons covalentes intramoléculaires faisant parties du ou des cycles du monomère en un même nombre de liaisons de covalence parmi le polymère. Ceci entraîne une très nette réduction du retrait [6, 7]. L'exemple le plus représentatif est bien entendu la polymérisation des résines époxy (ouverture d'un cycle) qui présentent un faible retrait volumique (d'environ 5 %).

Partant de ce principe, W. J. Bailey a été l'un des premiers à penser à l'idée de polymériser des composés bicycliques. En effet, lors de la polymérisation, pour chaque liaison passant d'une distance de Van der Waals à une distance de covalence, deux liaisons covalentes sont détruites dans le monomère¹; réaction qui selon la théorie doit conduire à l'obtention d'un polymère sans retrait ou développant une légère expansion. On notera lors du descriptif détaillé de ces composés dans le chapitre II.2. que les résultats ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et que rares sont les systèmes qui à ce jour ont conduit à des applications pratiques.

Si l'on raisonne maintenant non plus du point de vue moléculaire (chimique), mais du point de vue macromoléculaire (physique), on s'aperçoit que l'on peut compenser le retrait de façon mécanique. Par mécanique, j'entends la création de microbulles ou l'introduction de corps pouvant se dilater directement in situ (généralement sous l'action de la chaleur) sans qu'il y ait de profondes modifications des propriétés intrinsèques de la résine support.

Cette approche a été largement développée dans l'industrie notamment pour des plastiques renforcés par des fibres de verre dans la fabrication de grandes pièces, telles que les pièces destinées à la carrosserie automobile [8].

Le retrait de la résine est souvent la cause de surfaces de qualité médiocre nécessitant sablage et peinture à des coûts importants. A cause du retrait, il apparaît des déformations ou gauchissements des pièces moulées généralement dus à des contraintes internes mal réparties. Ces déformations ont pour conséquence l'impossibilité de reproduire des dimensions de pièces répondant à des tolérances bien précises. De plus, des défauts internes tels que la formation de crevasses et fissures, particulièrement dans les sections épaisses des pièces, peuvent réduire les qualités mécaniques de façon considérable.

¹ Un exemple parlant de polymérisation par ouverture d'un composé bicyclique est donné figure II.4.

Deux approches pour résoudre les problèmes de retrait ont été développées:

A. Une nouvelle méthode qui permet le contrôle du retrait grâce à une compensation macromécanique originale. Les mécanismes (souvent encore incompris) mis en jeu feront l'objet d'une étude approfondie.

B. Une polymérisation à faible retrait qui par le développement d'un procédé nouveau et original de polymérisation potentiellement adapté aux problèmes spécifiques de la stéréolithographie met en jeu à la fois des caractères chimiques et physiques de compensation.

II.2. Revue des différents travaux sur les monomères bicycliques

Le concept et les premiers développements de matériaux présentant une réduction du retrait fondée sur les monomères bicycliques furent présentés par Bailey [9, 10] dès 1973. Les monomères décrits contiennent deux (voire trois) cycles hétérogènes qui, lors de la polymérisation, s'ouvrent et ont pour résultat une augmentation de volume du polymère formé par rapport au volume du monomère initial. L'ensemble des monomères décrits dans ce chapitre utiliseront ce mécanisme d'ouverture de cycles. La synthèse d'une partie de ces monomères a été revue par Karrer [11] et ne sera pas reportée ici.

II.2.1. Les spiro-ortho-carbonates

Les spiro-ortho-carbonates font partie de cette famille de monomères bicycliques et comprennent le dinorbornène spiro-ortho-carbonate plus connu sous l'abréviation DNOSC (ou quelquefois NOSC). Le DNOSC est un des rares monomères bicycliques à être utilisé dans des applications pratiques. Il est, de plus, disponible² dans le commerce.

Les spiro-ortho-carbonates ont la structure générique suivante (cf. figure II.1.):

² Le prix de DNOSC est de \$3 par gramme (mai 1993). Epolin Inc. Newark, NJ (USA).

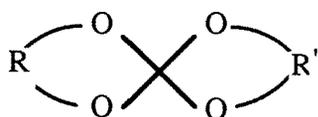


Figure II.1.

Le DNOSC, "coiffé" de deux cycles norbornènes qui ont la fonction d'augmenter la rigidité des copolymères formés avec des époxy [12], est représenté ci-dessous (cf. figure II.2.):

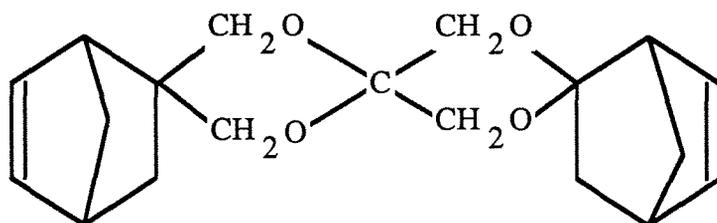


Figure II.2.

La polymérisation qui conduit à l'ouverture des deux cycles est schématisée figure II.3.

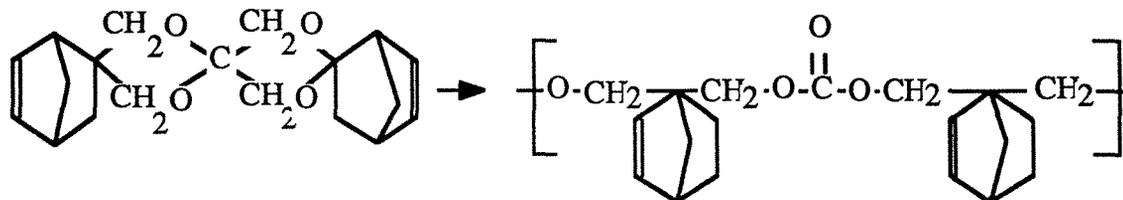


Figure II.3.

Le DNOSC dont la synthèse est décrite par Bailey *et al.* [13] est un cristal à haut point de fusion (p.f.= 233°C) utilisé le plus souvent en conjonction avec des époxy dans le cadre des polymérisations cationiques.

Le mélange époxy / DNOSC utilisé par Pingsheng *et al.* [14] comme adhésif dans l'assemblage des lentilles d'un télescope optique et les (potentielles) applications à la restauration dentaire [15] semblent être les seules applications pratiques publiées.

Néanmoins, de nombreuses études sur les propriétés qui découlent de l'utilisation du DNOSC ont été réalisées sur les adhésifs [16, 17] notamment sur les contraintes internes [12, 18, 19] et les problèmes d'absorption d'eau dans des matériaux composites époxy-fibres de carbone [20]. Toutes ces études se sont conclues à l'unanimité en faveur de l'utilisation de DNOSC.

Dans le même esprit, toute une série de monomères a été développée, mais elle est beaucoup moins intéressante, car sans réelles possibilités d'applications pratiques.

Toujours dans la famille des spiro-ortho-carbonates, un effort important a été réalisé afin de synthétiser des molécules capables de polymériser à l'aide de radicaux libres, ce qui revient à dire comportant une ou plusieurs doubles liaisons exocycliques carbone-carbone. Parmi les plus étudiées se trouve le 3,9-diméthylène-1,5,7,11-tétra-oxospiro [5.5] undécane, un cristal à bas point de fusion (p.f.= 82°C) dont la synthèse peut être réalisée suivant différents procédés [21, 22].

Le schéma de la figure II.4. représente à la fois le monomère et son mécanisme de polymérisation par radicaux libres [23].

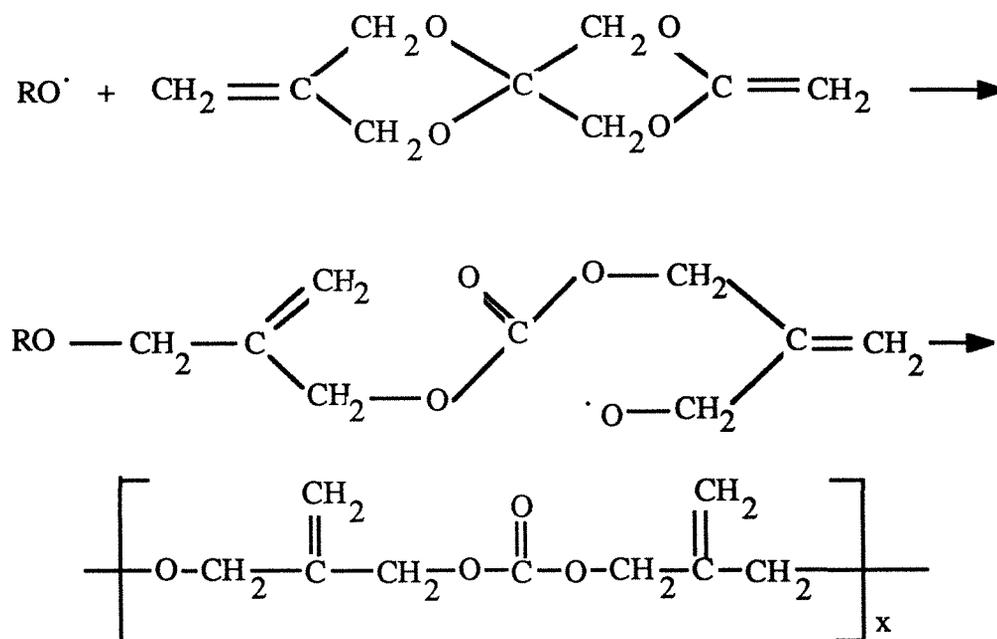


Figure II.4. Mécanisme de polymérisation.

Dans certaines conditions, l'homopolymérisation génère une expansion allant jusqu'à 4,3% à 25°C [24]. Ce spiro-ortho-carbonate peut être copolymérisé avec les monomères les plus communs (styrène, méthacrylate de méthyle, etc.) à l'aide de radicaux libres ou par voie cationique (avec des époxy). Comme le monomère est cristallin, une dispersion (de l'ordre de 20% en poids total des réactifs) dans une résine porteuse est nécessaire. La forme cristalline de ce monomère, considérablement plus dense que le monomère liquide correspondant, est très favorable à la neutralisation du retrait.

L'utilisation de ce monomère pour la restauration dentaire ainsi que les colles a été envisagée [25], mais est restée semble-t-il sans suivi réel. La polymérisation cationique de cycles équivalents a servi dans la préparation d'élastomères [26] et a également été reportée comme améliorant de façon considérable la résistance de matériaux composites époxy-fibres de verre [27].

II.2.2. Les spiro-bislactones

Mentionnés dès 1966 par Klauss et Knowles [28] lors de leur étude sur le retrait des systèmes époxy-anhydrides, les spiro-lactones (dont différentes voies de synthèse sont présentées par Pariza *et al.* [29] et Strunz *et al.* [30]) n'ont pas donné les résultats escomptés. Sikes et Brady [31] ont en effet montré que lors de la copolymérisation avec des époxy, aucune réduction du retrait n'intervient sur le produit final. Néanmoins, il a été constaté que le retrait est retardé lors de la polymérisation (par l'ouverture préférentielle des cycles lactones) et une légère augmentation des propriétés mécaniques et de la stabilité thermique, probablement dues à une diminution des contraintes internes, est reportée [32, 33]. Le mécanisme d'ouverture des cycles est le suivant (cf. figure II.5.):

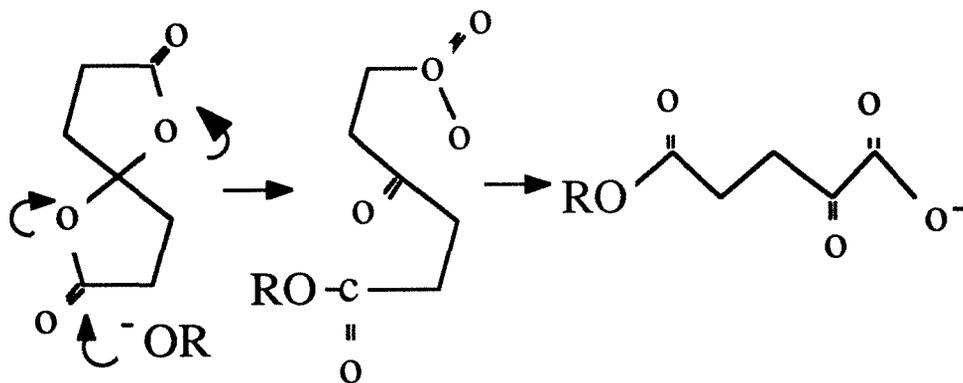


Figure II.5.

Brady et Simon [33] ont, dans la même optique, synthétisé des composés tricycliques par condensation d'un composé époxy avec des anhydrides d'acides cycliques ou bislactones. Un exemple de synthèse de molécule, le 1,4,6,8-tétraoxa-2-phényl-di-spiro [4.1.4.2] tridécane-9-one avec $R = C_6H_5$, est donné figure II.6.

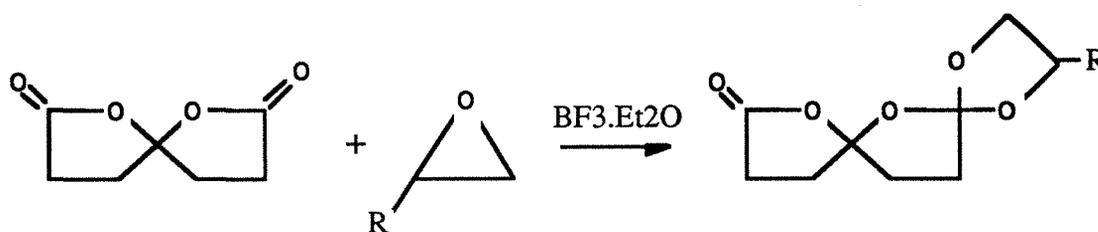


Figure II.6.

Une nette diminution du retrait est observée mais, malheureusement, dans l'ensemble ces composés sont très instables (problèmes de stockage) et supportent mal les procédés de purification.

II.2.3. Les spiro-ortho-esters

La préparation et copolymérisation des spiro-ortho-esters insaturés sont reportées par Bailey *et al.* [34, 35, 36, 37, 38] ainsi que par Endo *et al.* [39, 40]. Bien que des variantes existent, ces monomères sont du type (cf. figure II.7.):

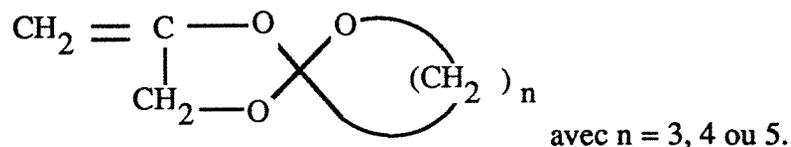


Figure II.7.

Aucune précision n'est donnée sur le retrait des homopolymères et/ou copolymères synthétisés par Bailey à partir de dérivés d'acide maléïque. Endo *et al.* signalent un faible retrait ou une légère expansion (maximum 3,2%) suivant les cas lors de la copolymérisation avec des monomères de vinyle (acrylonitrile et méthacrylate). Aucun de ces polymères (souvent visqueux et aux propriétés mécaniques médiocres) n'a donné suite à une application pratique.

II.2.4. Les bicyclo-ortho-esters

Bailey *et al.* décrivent la préparation [41] et la polymérisation [42] de monomères du type vinyle ayant un groupe bicyclo-ortho-ester dans leurs structures. Différentes méthodes de préparation sont proposées suivant les propriétés et structures désirées du composé final [43, 44]. Des monomères contenant un groupe phényle [45] ont, par exemple, été synthétisés. Endo *et al.* [46] rapportent l'utilisation de sels de benzylsulfonium pour amorcer thermiquement une polymérisation cationique et décrivent également une polymérisation à l'aide de rayons X sans mention de retrait [47].

La formule générale et la polymérisation par ouverture des cycles sont présentées figure II.8.

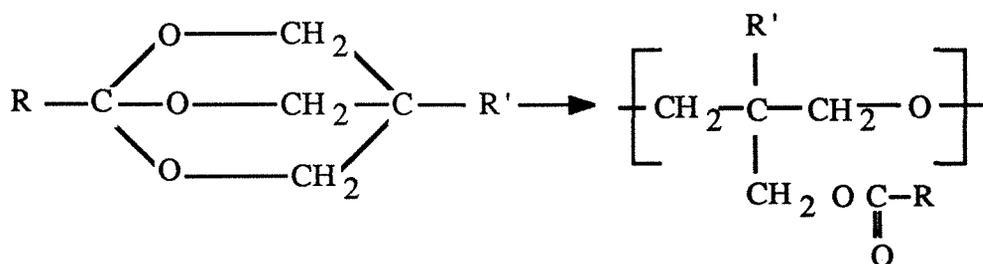


Figure II.8.

Le retrait observé par les différents auteurs est dans tous les cas (suivant les substituants) très faible (de -0,8 à -1%) et une légère expansion est parfois observée (jusqu'à +2,2%) à 25°C. Cependant, les copolymères obtenus ont de faibles propriétés mécaniques et sont parfois sous la forme de liquides visqueux [44]. Les homopolymérisations d'acrylates et méthacrylates contenant le bicyclo-ortho-ester ont, entre autres, été reportées par Padias et Hall [48] dans une étude sur les polymères solubles dans l'eau.

II.2.5. Les kétal-lactones

Les kétal-lactones mentionnés par Bailey [9] n'ont jamais fait l'objet d'une étude approfondie, tout au moins concernant leur polymérisation et leur retrait. Différents articles [46, 47, 48, 49, 50] mentionnent les kétal-lactones et l'ouverture des cycles sans aucune référence au retrait. La synthèse de ce genre de lactone est complexe et l'ouverture simultanée des deux cycles ne semble pas certaine.

L'exemple présenté figure II.9. concerne la polymérisation de 8-méthyl-2-oxo-héxa-hydro-furo[2,3b]-furane.

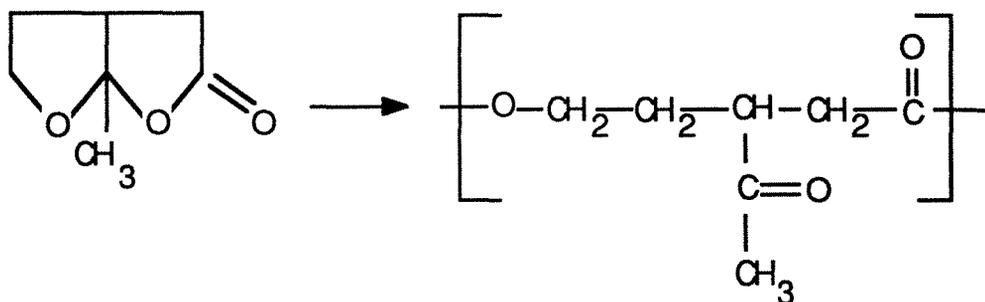


Figure II.9.

II.2.6. Ouverture de composés bicycliques par photopolymérisation

Aucune polymérisation de spiro-ortho-carbonate, de kétal-lactone ou de bicyclo-ortho-ester amorcée par voie photochimique n'est mentionnée dans la littérature.

Klemm *et al.* furent les seuls à amorcer une réaction de polymérisation d'un spiro-ortho-ester par voie photochimique. Il s'agit de l'isobutoxy-méthyl-2, diméthyl-8,8 méthacryloxy-9, trioxa-1,4,6 spiro [4,4] nonane [49]. Ils ont également étudié le comportement de phénoxy-méthyl-2 trioxa-1,4,6 spiro [4,4] nonane sous l'action simultanée de radiation UV et de chaleur [50]. Aucune mesure du retrait n'est mentionnée. On verra dans le chapitre IV que le processus d'ouverture de cycles peut, sous certaines conditions, s'avérer intéressant, notamment pour les adhésifs. Cependant, la lenteur de polymérisation (même en présence d'amorceurs très puissants comme le trifluorure de

bore) ainsi que leur forme solide (souvent cristalline) restreignent considérablement les possibilités d'applications pratiques. De telles restrictions semblent incompatibles avec les exigences très sévères d'une résine adaptée à la stéréolithographie.

II.3. Compensation et contrôle du retrait à l'aide d'additifs thermoplastiques

II.3.1. Les additifs thermoplastiques-LPA

L'addition de certains matériaux thermoplastiques dans les résines polyesters insaturées peut, dans certains cas, permettre de compenser le retrait lors de la polymérisation. Cette réduction (ou élimination) du retrait permet d'enrayer les déformations dues aux contraintes internes et d'éliminer la proéminence de fibres dans les systèmes chargés. Ces améliorations ont permis de réaliser des moulages très précis aux surfaces lisses [8] sur des pièces principalement développées et utilisées par l'industrie automobile. La réduction considérable du retrait a permis d'avoir des qualités de surface très nettement supérieures [51]. Cette propriété a donné lieu au terme anglais "Low Profile Additive" (additif de lissage des surfaces), plus connu sous l'abréviation LPA.

II.3.2. Les mécanismes compensateurs proposés

II.3.2.1. Expansion thermique

Atkins proposa un mécanisme fondé sur les phénomènes d'expansion thermique pour expliquer l'action du LPA. D'après Atkins [52, 53, 54, 55, 56], les additifs thermoplastiques (LPA) se séparent du reste de la résine et forment une deuxième phase dès le début de la polymérisation. Cette phase thermoplastique absorbe de petites quantités de résine non-polymérisée (monomère). A la suite de l'augmentation de la température, l'expansion thermique de la phase thermoplastique et la vaporisation partielle du monomère absorbé neutralisent le retrait lors de la polymérisation. Lors du refroidissement, des micro-fissures apparaissent dans la phase thermoplastique ainsi que dans la résine polymérisée (cf. figure II.10.).

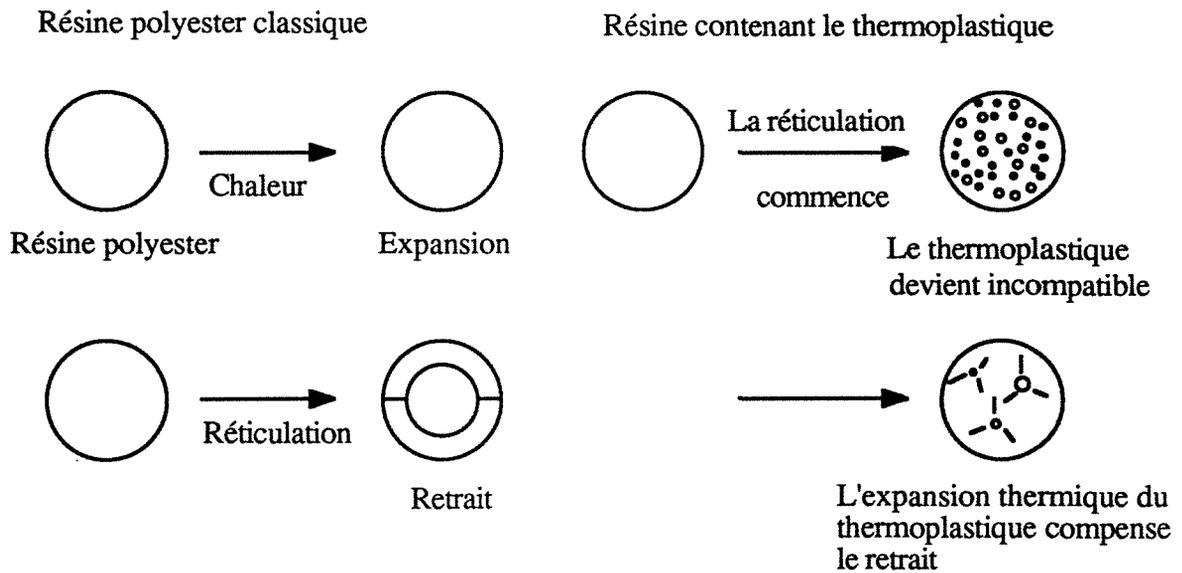


Figure II.10. Retrait d'une résine polyester et le mécanisme du LPA d'après Atkins *et al.* [54].

Ross *et al.* [57] ont observé que les LPA sont plus efficaces s'ils sont utilisés avec de larges quantités de styrène et avec une résine très réactive. La réactivité de la résine est importante car elle permet au système de débiter la réticulation très tôt dans le cycle de la polymérisation. Dès la gélification, l'expansion thermique induit des contraintes sur l'ensemble du système. Cette expansion thermique s'intensifie au cours de la polymérisation alors que simultanément, la phase dispersée styrène-LPA perd du volume à cause de sa propre polymérisation. La diminution des contraintes semble être, d'après les auteurs, le résultat de la formation de micro-bulles dans la phase thermoplastique.

Dans la même optique, Siegmann [58] propose deux mécanismes de la réduction du retrait: (a) le retrait de la phase principale lors de la polymérisation est compensé par la pression de vapeur du styrène et l'expansion thermique des autres constituants; (b) le retrait de la phase dispersée est compensé par la formation de micro-bulles dans cette même phase.

II.3.2.2. Réduction du gauchissement par développement contrôlé de fissures

Pattison *et al.* ont publié deux études intéressantes sur les mécanismes des LPA. Dans la première [59, 60], ils ont examiné un système composé de polyester de propylène-glycol/acide fumarique, l'agent de réticulation (XLA-40% en poids), d'un copolymère d'acrylate (LPA-13%) et de styrène (S-47%). Le mélange, compte-tenu de l'immiscibilité de ces produits, se présente sous la forme d'une dispersion de deux phases. Les auteurs proposent un mécanisme dans lequel le monomère styrène qui n'a pas encore réagi se dilate sous l'action de la chaleur tandis que la réaction de réticulation polyester-styrène prend place. Lors de la polymérisation, les étapes sont les suivantes: lors de la montée en température, XLA et S ont formé un polymère réticulé dans la phase dispersée et se séparent de LPA sous la forme de micro-billes de 1 μ m; alors que l'exothermicité continue, le styrène est consommé, le retrait de la polymérisation ne pouvant plus être compensé par le styrène, des contraintes se développent résultant en la formation de fissures. Ces fissures probablement initiées à la frontière entre les deux phases se propagent dans le LPA.

Une explication identique est proposée par Rabenold [61] qui insiste sur le fait que LPA joue le rôle d'un réservoir pour le monomère soit "acceptant", soit "donnant" en fonction de la demande.

Walker [52] suggère aussi que la formation de micro-bulles est critique pour le contrôle du retrait lors de la polymérisation.

Lee *et al.* [62] assument que le volume qui permet de compenser le retrait est proportionnel à la surface des interfaces entre le LPA et le polyester. De cette relation, ils concluent que plus la surface d'interface est grande, plus la compensation est importante et par conséquent meilleur est le contrôle du retrait.

Dans leur seconde étude, Pattison *et al.* [63] ont examiné un système ne comportant initialement qu'une seule phase. Le comportement général observé est identique à celui des systèmes comportant deux phases excepté pour les micro-billes réticulées qui précipitent dans la phase continue et l'apparition de fissuration dans l'ensemble du matériel et non plus seulement dans la phase séparée.

Bartkus et Kroekel [2] ont proposé un mécanisme reposant sur le même principe. Deux phases hétérogènes sont observées dans lesquelles la phase principale contient le polyester insaturé et le styrène, et la phase dispersée l'additif thermoplastique et le styrène. L'incompatibilité est présente avant la polymérisation.

Les auteurs font l'hypothèse que la polymérisation de la phase principale est plus rapide que celle de la phase dispersée, cette dernière ne résultant principalement qu'en une homopolymérisation du styrène. Lors de la polymérisation, il est suggéré que le monomère présent dans la phase dispersée s'oppose au retrait grâce à sa pression de vapeur. De plus, lorsque la température continue d'évoluer, la phase dispersée se dilate et a pour résultat une opposition du retrait.

La structure spongieuse finale de la phase dispersée semble être due aux mécanismes suivants:

- (a) lorsque la phase principale polymérise, le monomère (encore non polymérisé) de la phase dispersée est réabsorbé,
- (b) quand la phase dispersée polymérise, elle est soumise à son propre retrait de polymérisation.

Walker [64] propose un mécanisme en accord avec ces observations, mais ajoute que la précipitation (ou la présence) de la seconde phase joue un rôle essentiel en permettant la nucléation de bulles de vapeur du monomère résiduel. Cependant, d'après Pattison [60], si l'on considère les tensions de surface, les bulles observées devraient être beaucoup plus petites et, à la température de 140-150 °C et à la pression de 69 bar³ à laquelle le procédé prend place, il lui semble peu probable que le monomère se volatilise (à 200°C la pression de vapeur du styrène n'est que d'environ 3,5 bar⁴). Ces prédictions n'ont pas été confirmées.

II.3.3. Influence des additifs thermoplastiques sur la polymérisation

Des changements importants de la morphologie des résines polyesters lors de l'addition de LPA ont été observés par Hsu et Lee [65, 66], ainsi que par Pattison *et al.* [59, 60]. La présence de LPA a tendance à former des particules de micro-gel dans les régions riches en LPA. Ce type de structure (globules de micro-gel) a été signalé pour la première fois par Dusek [67]. Hsu et Lee décrivent le système comme des spirales de polyester gonflées par le styrène monomère. La façon dont la séparation de phase se déroule n'est cependant pas bien comprise.

³ Cette valeur correspond à 1000 psi.

⁴ Cette valeur correspond à 50 psi.

Bien que la présence de LPA affecte de façon importante la micro-structure du polyester, son influence sur la cinétique de réaction et sur la rhéologie apparaît être mineure. D'après Hsu et Lee, l'addition de LPA diminue légèrement la vitesse de polymérisation. Lam [68] montre également que la température de réaction diminue légèrement lorsque l'on augmente la concentration en LPA. Ces résultats peuvent être interprétés comme une dilution du milieu réactif. Il semble également que la formation de globules n'affecte pas les mécanismes de réaction mais correspond bien à un moyen de réduction du retrait.

En résumé, et d'une façon générale, on peut dire qu'aucune solution n'a été fournie et que la plupart des "LPAs" ont été développés de façon empirique. Bien que les mécanismes de compensation du retrait restent encore obscurs, de nombreuses hypothèses peuvent, néanmoins, être avancées.

II.4. Le contrôle du retrait dans les systèmes chargés

Beaucoup d'autres méthodes ont été proposées pour le contrôle du retrait et cela plus particulièrement dans les systèmes contenant des charges comme par exemple les ciments-polymères. Ces méthodes sont au-delà des préoccupations de cette thèse et seront simplement citées.

L'utilisation de liquides pré-polymères de poids moléculaire élevé a été discutée par Skeist [69]. La méthode dite des pores où un agent moussant est utilisé comme source de gaz pour produire des structures cellulaires et compenser le retrait a été utilisée par Lievreumont [70], Irtuganova *et al.* [71] et Putlayev *et al.* [72]. Czarnecki [73] a obtenu une expansion dans les ciments-polymères en utilisant divers volatiles liquides organiques absorbés dans les pores de zéolites qui étaient dispersés dans la résine. Armeniades et Haque [74, 75, 76, 77] utilisèrent de faibles quantités de minéral (montmorillonite) sous la forme de fines particules dispersées dans la résine afin de compenser le retrait de systèmes polyester, époxy et acrylique. Un retrait nul a été atteint durant la polymérisation par expansion des particules de montmorillonite due à la libération d'eau d'hydratation structurelle. Par la suite, Armeniades et Liu [78] ont remplacé l'eau d'hydratation par de l'ammoniaque, obtenant également un retrait nul à de plus basses températures. Ohama et Nawata [79] ont utilisé des résines thermoplastiques comme agent de réduction du retrait. Karrer [80] a étudié le retrait en cours d'homopolymérisation de monomères chargés.

II.5. Mesure des contraintes internes

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, retrait zéro ne signifie pas forcément contrainte zéro. Dans la majorité des résines, l'absence de retrait conduit à une réduction très nette et sans conteste des contraintes internes sans pour autant complètement les éliminer. Les contraintes restantes sont souvent appelées contraintes résiduelles (liées aux problèmes de dilatation thermique, à la disparité du taux de polymérisation, etc.). Ces contraintes résiduelles sont parfois encore suffisantes pour créer des problèmes de gauchissement lors de la création de pièces par stéréolithographie. Ce problème de retrait a initialement été modélisé par Grisoni [81] et plus récemment, de façon plus élaborée, par André et Corbel [1] pour le cas spécifique de la stéréolithographie.

Les contraintes internes qui découlent du retrait lors de la polymérisation ont fait l'objet d'études sur de nombreuses résines et plus particulièrement sur les matériaux composites. D'une façon générale, deux techniques de mesure ont été employées: les jauges de contrainte et les déformations de bilames. D'autres méthodes telles que l'étude des réseaux d'interférences isochromatiques [82, 83], ou le déplacement de liquide [84] sont plus rarement utilisées.

Les jauges de contrainte, bien connues, reposent sur les variations de résistance induites dans un mince fil métallique lors de son étirement [85, 86].

La méthode élégante du bilame pour la mesure des contraintes est en théorie des plus simples. Une couche mince et uniforme d'épaisseur connue de résine à polymériser est placée par différents moyens (le plus souvent par atomisation) sur une fine lame de métal [87, 88] ou de quartz [89, 90, 91, 92, 93]. Par le biais d'une relation algébrique [94, 95, 96], il est possible de calculer, à partir de la courbure de la lame, une bonne approximation des contraintes internes du polymère.

Les contraintes liées à la polymérisation de résines époxydes contenant un spiro-ortho carbonate (DNOSC) furent mesurées à l'aide des deux méthodes (jauge et bilame) par Piggott *et al.* [19, 97]. Il est reporté que la résistance à l'impact est augmentée de 50% sans détérioration des autres propriétés mécaniques et que les pressions dues au retrait sont diminuées de près de 70%.

Le nombre important de paramètres entrant en jeu (l'épaisseur de résine sur le bilame, la température, l'humidité et la connaissance exacte des caractéristiques mécaniques du bilame

utilisé pour n'en citer que quelques-uns) qui doivent être parfaitement contrôlés font que cette technique très sensible (donc sujette à de nombreux artefacts) est délicate à mettre en œuvre. J'ai, après plusieurs tentatives, renoncé à utiliser cette méthode trop coûteuse en temps de mise au point.

II.6. La photo-mécano-chimie

La mécano-chimie est la science qui étudie les changements de forme et de taille de polymères dans le but de convertir l'énergie chimique en énergie mécanique [98]. Bien que cette discipline soit légèrement hors sujet pour cette thèse, il est tout de même intéressant de constater la diversité et l'ingéniosité des systèmes développés en photo-mécano-chimie (ou encore mécano-photo-chimie) où la lumière (radiation) est utilisée comme activateur.

En 1974, Gerlog Van der Veen et Willem Prins [99] ont incorporé un colorant du type azo (chrysophénine) dans une membrane (gel) qui après 10 minutes d'irradiation se contracte de 3,6% en volume (1,2% linéaire). Dans le noir, la membrane retourne à son état originel. Ce phénomène repose sur l'équilibre entre deux formes structurales du groupe azo.

Smets [100, 101] produit un effet similaire en utilisant les longues chaînes du polyméthacrylate de méthyle qu'il a attaché à un spiropyrane photosensible. Lors de l'illumination, le lien entre les cycles des spiropyranes s'ouvre. Ce degré de liberté supplémentaire rend la molécule beaucoup plus flexible et permet à l'ensemble des molécules du système de prendre plus de configurations, d'où le retrait observé. La contraction est d'environ 2% (linéaire) et est réversible dans le noir.

Ari Aviram [102, 103, 104] développa un gel qui lorsqu'il est exposé à la lumière montre une expansion linéaire de 35%. L'idée sous-jacente est d'utiliser la lumière pour induire des modifications de la structure ionique qui conduisent à des changements du nombre de molécules (déplacement de molécules liquides attirées par des charges de signe opposé) entourant un réseau (1,5% de réticulation) de polymères déformables.

D'autres systèmes très intéressants ont été développés. Malheureusement, dans presque tous les cas, les variations linéaires observées ne conduisirent pas à une variation de volume mais procédèrent un peu comme le fait un muscle [105]. Les mécanismes sont

déclenchés par des changements de pH [106, 107, 108, 109, 110, 111]. Parmi d'autres, les résultats obtenus par Katchalsky et Eisenberg sont impressionnants [110].

Références bibliographiques

- [1] J. C. André and S. Corbel. Stéréolithographie laser, Polytechnica Ed., Paris, (1994).
- [2] E. J. Bartkus and C. H. Kroekel. Low Shrink Reinforced Polyester Systems. Polyblends and Composites, Paul F. Bruins, Ed., Interscience Publishers, Appl. Polym. Symp. **15**, (1970), 113-135.
- [3] B. W. Nelson, E. J. Morrissey and S. D. Marcey. Casting to Close Tolerances with Unfilled Epoxy Resins, SPE Journal, (Mars 1961).
- [4] P. J. Flory. Role of Crystallization in Polymers and Proteins. Science, **124**, (1956), 53-60.
- [5] F. S. Nichols and R. G. Flowers. Prediction of Shrinkage in Addition Polymerizations. Ind. & Eng. Chem., **42**(2), (1950), 292-295.
- [6] W. J. Bailey, J. L. Chou, P.-Z. Feng, B. Issari, V. Kuruganti and L.-L. Zhou. Recent Advances in Free-Radical Ring-Opening Polymerization. J. Macromol. Sci. -Chem., **A25**, (1988), 781-798.
- [7] M. P. Stevens. Polymer Chemistry. An Introduction, Oxford University Press, U.K., (1990).
- [8] M. Montagne and K. E. Atkins. Polyester Modifiers-New Advances for Even Smoother Surfaces. Compos. Polym., **1**(5), (1988), 355-370.
- [9] W. J. Bailey. Synthesis of Monomers that Expand on Polymerization. J. Elastoplastics, **5**, (1973), 142-152.
- [10] W. J. Bailey, P. L. Sun, H. Katsuki, T. Endo, H. Iwama, R. Tsushima, K. Saigo and M. Bittrio. Ring-Opening Polymerization. ACS Symposium Series; T. Saegussa and E. Goethals, Eds., **59**, (1977), 38.

- [11] P. Karrer. Nouveaux Matériaux pour la stéréolithographie laser. Thèse de doctorat INPL, Nancy, (1990).
- [12] B. Howell. Influence of Expanding Monomer on Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites II, DTRC-SME-91/31, Ship Materials Engineering Department, Research and Development Report (Navy), (1991).
- [13] W. J. Bailey, K. No, C.-Y. Pan, K. Saigo, J. Stansbury, S.-R. Tan and J. Zhou. Recent Advances in Ionic Polymerization with Expansion in Volume. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), **26**(1), (1985), 50-51.
- [14] H. Pingsheng, Z. Zhiqiang and P. Caiyuan. An Epoxy Resin Copolymer with Zero Shrinkage. Part 1: Volume Change on Cure. J. Mat. Sci., **24**, (1989), 1528-1532.
- [15] V. P. Thompson, E. F. Williams and W. J. Bailey. Dental Resins with Reduced Shrinkage During Hardening. J. Dent. Res., **58**(5), (1979), 1522-1532.
- [16] H. Pingsheng and Z. Zhiqiang. Epoxy Resin Copolymer with Zero Shrinkage. Part II: Thermal and Mechanical Properties. J. of Mat. Sci., **26**, (1991), 3792-3796.
- [17] W. J. Bailey. Matrices that Expand on Curing for High Strength Composites and Adhesives. Mat. Sci. & Eng., **A126**, (1990), 271-279.
- [18] B. F. Howell. Influence of Expanding Monomer on Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites, DTRC-SME -90/20 Ship Materials Engineering Dept. Research & Development Report (Navy), (1990).
- [19] M. R. Piggott, P. W. K. Lam, J. T. Lim and M. S. Woo. The Internal Pressure, Mechanical Properties, and Water Absorption of Carbon Fibre Composites with Spiro-Epoxy Copolymer Matrices. Compos. Sci. & Tech., **23**, (1985), 247-262.

- [20] M. R. Piggott. Water Absorbtion in Carbon and Glass Fibre Composites. Sixth International Conference on Composite Materials, I.C.C.M. & E.C.C.M. Second European Conference on Composite Materials, F. L. Matthews, N. C. R. Buskell, J. M. Hodginson et J. Morton, Elsevier Applied Science, London et New York, **4**, (20-24 july 1987), 180-189.
- [21] T. Endo and W. J. Bailey. Synthesis of Monomers Expanding on Polymerization. *Makrom. Chem.*, **176**, (1975), 2897-2903.
- [22] T. Endo and W. J. Bailey. Synthesis and Radical Ring-Opening Polymerization of Spiro o-carbonates. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **13**, (1975), 2525-2530.
- [23] W. J. Bailey. Free Radical Ring-Opening Polymerization. Ring Opening Polymerization, James E. McGrath, Ed., ACS Symposium, **286**, (1985), 47-65.
- [24] W. J. Bailey, H. Katsuki and T. Endo. The Synthesis of Monomers That Expand on Polymerization. *Makromol. Chem.*, **177**, (1976), 3231-3235.
- [25] W. J. Bailey and T. Endo. Radical Ring-Opening Polymerization and Copolymerization with Expansion in Volume. *J. Polym. Sci.: Polym. Symposium*, **64**, (1978), 17-26.
- [26] W. J. Bailey, H. Iwama and R. Tsushima. Synthesis of Elastomers by Cationic Polymerization with Expansion in Volume. *J. Polymer Sci.: Symposium*, **56**, (1976), 117-127.
- [27] W. J. Bailey, J. T. Lim and M. R. Piggot. Toughness of Fibre Composites with Controlled Matrix Shrinkage, *SAMPE Quarterly*, (July 1984), 25-30.
- [28] I. S. Klaus and W. S. Knowles. Reduction of Shrinkage in Epoxy Resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, (1966), 887-889.

- [29] R. J. Pariza, F. Kuo and P. L. Fuchs. An Improved Procedure for the Synthesis of 4-oxopimelate-Derived Materials. *Synth. Com.*, **13**(3), (1983), 243-254.
- [30] G. M. Strunz, P. Giguère and M. Ebacher. 4-oxopimelic Acid Bis lactone as a Cyclopentenone Precursor: Formal Synthesis of z-Jasmone. *Synth. Com.*, **13**(10), (1983), 823-825.
- [31] A. M. Sikes and R. F. Brady. Controlled Shrinkage Polymers: Characterization of Epoxy Resins Cured with Spirobis lactone. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **28**, (1990), 2533-2546.
- [32] R. F. Brady and A. M. Sikes. Anionic Copolymerization of Bis lactone end-Capped Diols with the Diglycidyl Ether of Bisphenol A. *Macromolecules*, **24**, (1991), 688-692.
- [33] R. F. Brady and F. E. Simon. Anionic Polymerization with Expansion in Volume. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **25**, (1987), 231-239.
- [34] T. Endo, M. Okawara, N. Yamazaki and W. J. Bailey. Preparation and Ring-Opening Polymerization of Unsaturated Spiro ortho esters. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **19**, (1981), 1283-1286.
- [35] W. J. Bailey, M. Okawara, T. Endo, M. Hirota and H. Fukuda. Copolymerization of Unsaturated Spiro Esters with Maleic Acid Derivatives. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **20**, (1982), 2935-2942.
- [36] W. J. Bailey and Z.-F. Zheng. Synthesis and Double Ring Opening Polymerization of Cyclic Ketals of γ -methylene lactones. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **29**, (1991), 437-446.
- [37] W. J. Bailey and N. Yamazaki. Polymerization of Unsaturated Spiro Ortho Ester by Free Radical Mechanism. *Polym. Prepr.*, **21**, (1980), 2.

- [38] W. J. Bailey, C.-Y. Pan and Y. Wang. Synthesis and Polymerization of 2-butyl-7-methylene-1,4,6-trioxaspiro(4,4)nonane. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26**, (1988), 2737-2747.
- [39] T. Endo and H. Tagoshi. Synthesis of Polymers that Undergo no Shrinkage on Crosslinking. *J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Letters*, **26**, (1988), 77-81.
- [40] T. Endo and H. Tagoshi. Synthesis and Properties of Polymers that Undergo no Shrinkage on Cross-Linking by Self-Catalyst. *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, (1991), 1933-1939.
- [41] W. J. Bailey, K. Saigo, M. Okawara and T. Endo. Preparation of Monomer Containing Bicyclo Ortho Ester. *J. Polym. Sci.: Polym. Letters Ed.*, **18**, (1980), 771-773.
- [42] W. J. Bailey, M. Okawara, M. Cai-Song and T. Endo. Preparation of Vinyl Monomers Containing Bicyclic Ortho Ester Structure. *Polym. J.*, **14**(6), (1982), 485-488.
- [43] W. J. Bailey and K. Saigo. Polymerization of 2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2] octanes with Expansion in Volume. *Polym. Prepr.*, **21**, (1980), 4.
- [44] W. J. Bailey, K. Saigo and T. Endo. Polymerization of Bicyclic Ortho Esters. *J. Polym. Sci.: Polym. Letters Ed.*, **18**, (1980), 457-459.
- [45] W. J. Bailey, K. Saigo, T. Endo and M. Okawara. Synthesis of Monomer that Expand on Polymerization. Synthesis and Polymerization of 2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2] octanes with Phenyl Groups. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **21**, (1983), 1435-1444.
- [46] T. Endo and H. Uno. Thermoinitiated Cationic Polymerization of Bicyclo Ortho Ester by Benzylsulfonium Salts. *J. Polym. Sci.: Polym. Letter Ed.*, **23**, (1985), 359.

- [47] T. Endo, T. Ogasawara, K. Mizutani, Y. Ohnishi, K. Saigo and K. Tanigaki. Behavior of Polymers Containing Spiroorthoester or Bicycloorthoester Structure Under EB and X-Ray Irradiation Conditions. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, (1985), 1419-1428.
- [48] A. B. Padias and H. K. Hall. Synthesis and Polymerization of Pentaerythritol Acrylate and Methacrylate and their Bicyclic Ortho Esters. *Macromolecules*, **15**(2), (1982), 217-223.
- [49] E. Klemm, D. Gorski, L. Haase, K. G. Hausler and K. Tobehn. Synthese und Netzwerkcharakterisierung von Spiroorthoester / Methacrylat-Copolymeren. *Acta Polymerica*, **37**(7), (1986), 469-470.
- [50] E. Klemm, E. Riesenbergs and H. H. Hoerhold. Diaryliodoniumsalz-initiierte Photopolymerisation von Spiroorthoestern. *Acta Polymerica*, **37**(1), (1986), 13-16.
- [51] K. E. Atkins and J. F. Rocky. Low-Profile Additives for Reinforced Polyester, *Plastics Compounding*, (Jan./Feb. 1982), 31-38.
- [52] K. E. Atkins, J. V. Koleske, P. L. Smith, E. R. Walter and V. E. Matthews. Mechanism of Low Profile Behavior. I. Influence of Thermoplastic Physical Properties on Performance in Polyester Molding. 31st Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. (SPI), section 2-E, (1976), 1-9.
- [53] K. E. Atkins. Low Profile Behavior. *Polymer Blends*, D.R. Paul et Seymour Newman, Eds., **2**, (1978), 391-415.
- [54] K. E. Atkins, R. C. Gandy, C. G. Reid, R. L. Seats and G. C. Rex. Advances in Low Profile Additives for Smoother Surfaces. The Society of the Plastics Industry, Inc., 43rd Annual Conference, Composite Institute, February 1-5, (1988), 1-8.

- [55] K. E. Atkins, R. C. Gandy and R. R. Gentry. SMC: Thinner-Smoother-Tougher, A New Generation of Low Profile Additives. *J. Elast. & Plastics*, **14**, (1982), 117-135.
- [56] K. E. Atkins, R. C. Gandy, C. G. Reid, R. L. Seats and G. C. Rex. Advances in Low Profile Additives, *Plastics Compounding*, (July/Aug. 1988), 35-45.
- [57] L. R. Ross, S. P. Hardebeck and M. A. Bachmann. A Review of Mechanism of Low-Profile Resins. 43rd Annual Conference, Composite Institute, the Society of the Plastics Industry, Inc., (Feb. 1-5, 1988), 1-4.
- [58] A. Siegmann, M. Narkis, J. Kost and A. T. Dibenedetto. Mechanism of Low Profile Behavior in Unsaturated Polyester Systems. *Int. J. Polym. Mater.*, **6**, (1978), 217-231.
- [59] V. A. Pattison, R. R. Hindersinn and W. T. Schwartz. Mechanism of Low Profile Behavior in Unsaturated Polyester Systems, Society of Plastics Engineers, 31st Annual Technical Conference, (1973), 553-558.
- [60] V. A. Pattison, R. R. Hindersinn and W. T. Schwartz. Mechanism of Low Profile Behavior in Unsaturated Polyester Systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, (1974), 2763-2771.
- [61] R. Rabenold. Sink Factors in Low Profile Molding. 27th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. (SPI) Proceedings, Section 15-E, (Feb. 8-11, 1972), 1-3.
- [62] L. Kiaee, Y. S. Yang and L. J. Lee. Effect of Low Profile Additives on the Curing and Surface Morphology of Sheet Molding Compounds. 43rd Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Section 17-A, (February 1-5, 1988), 1-8.

- [63] V. A. Pattison, R. R. Hindersinn and W. T. Schwartz. Mechanism of Low-Profile Behavior in Single Phase Unsaturated Polyester Systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, (1975), 3045-3050.
- [64] A. C. Walker. Some Mecanisms of Low Profile Resin System Behavior. 29th Annual Technical Conference, Society of Plastic Engineers, **17**, (1971), 454-456.
- [65] C. P. Hsu and L. J. Lee. Structure Formation in the Cure of Low Shrinkage Unsaturated Polyesters, *Plastics Engineering*, (Nov. 1989), 45-49.
- [66] C. P. Hsu and L. J. Lee. Microstructure Formation in the Cure of Low Shrinkage Unsaturated Polyester Resin, *ANTEC*, (1989), 598-603.
- [67] K. Dusek. Developments in Polymerization -3. R.N. Howard, Ed., *Appl. Science*, London, **4**, (1982),
- [68] P. W. K. Lam. Characterization of Thermoset Cure Behavior by Differential Scanning Calorimetry. Part II: Effects of Low-Profile Additives. *Polymer Composites*, **10**(6), (1989), 439-448.
- [69] C. F. Liu. Cure Shrinkage Control of Polymerization Systems, Ph.D. Thesis. Rice University, Houston, TX, (1990), 44.
- [70] H. Lievremont and A. Cominassi. Fire-Retardant Material or Conglomerate, S. African Patent 72 0,5831 (Cl. C04b) ou British Patent n^o 1386887, (1972).
- [71] S. K. Irtuganova, U. Y. Dalmatov, V. S. Ditsman and A. I. Galaktionov. Polymer Concrete Mixture. U.S.S.R. Patent 420,591 (Cl. C04b), 25 mars 1974, Appl. 1,788,341, Appl. 25 Mai 1972 (Russ.),
- [72] I. E. Putlyaev, N. Z. Mukhibova and P. U. Alikulov. Low-Shrinkage, Shrinkage-Free, and Expanding Polymer Concretes Containing FA Monomer. *Beton Zhelezobeton*, **9**, (1973), 29-30 (Russ.).

- [73] L. Czarnecki. Expansive Resin Concrete: Some Fundamental Questions. *Polym. Concr. Int. Congr. Proc.*, 3rd Fukushima, Japan, 2, (1981, Pub. 1982), 744-756.
- [74] C. D. Armeniades, E. Haque and J. Stormer. Cure-Shrinkage Control with Strength Enhancement in Polymer Concrete by Combining Polymerization with Mineral Dehydration. *The Production, Performance, and Potential of Polymers in Concrete*, B. W. Staynes, Ed., Brighton Polytechnic Press, UK, (1987), 187-192.
- [75] C. D. Armeniades and E. Haque. Montmorillonite Polymer Concrete. *Polym. Eng. & Sci.*, 26, (1986), 1524.
- [76] C. D. Armeniades and E. Haque. Interaction of Montmorillonite with Resin to Produce Cure-Expanding High Strength Polymer Concrete Systems, *Society of Plastics Engineering Technical Papers XXXII*, (1986), 1296.
- [77] C. D. Armeniades and E. Haque. Montmorillonite Polymer Concrete: Zero Shrinkage and Expanding High Strength, *Proceedings, 43rd SPE ANTEC*, (1985), 1239-1242.
- [78] C. D. Armeniades and C. F. Liu. Interaction of Dilating Additives with Polymerizing Resins for Cure Shrinkage Control. *J. Appl. Polymer Sci.*, 38, (1989), 2045-2051.
- [79] Y. Ohama and K. Nawata. Reduction in Setting Shrinkage of Polymethyl Methacrylate Concrete, *The Production, Performance, and Potential of Polymers in Concrete*, B. W. Staynes, Ed., Brighton Polytechnic Press, UK, (1987), 179-184.
- [80] P. Karrer. *Nouveaux Matériaux pour la Stéréolithographie Laser. Thèse de Doctorat de l'I.N.P.L.*, (1990).
- [81] B. Grisoni. *Morphosynthèse Laser, Thèse de Docteur-Ingénieur (I.N.P.L.)*, (1986).

- [82] J. O. Outwater and D. C. West. Stress Distribution in the Resin of Reinforced Plastics, *Modern Plastics*, (Sept. 1961), 154-252.
- [83] T. Koufopoulos and P. S. Theocaris. Shrinkage Stresses in Two-Phase Materials. *J. Compos. Mat.*, **3**, (1969), 308-320.
- [84] G. H. Dewey and J. O. Outwater. Pressures on Objects Embedded in Rigid Cross-Linked Polymers, *Modern Plastics*, (1960), 142-205.
- [85] R. N. Sampson and J. P. Lesnick. Evaluation of Casting Resins Employing Strain Gage Techniques, *Modern Plastics*, (1958), 150-226.
- [86] A. J. Bush. Measurement of Stresses in Cast Resins, *Modern Plastics*, Technical Section, (1958), 143-224.
- [87] B. S. Berry and W. C. Pritchett. Bending Cantilever Method for the Study of Moisture Swelling in Polymers. *IBM J. Res. Develop.*, **28**(6), (1984), 662-667.
- [88] H. Dannenberg. Determination of Stresses in Cured Epoxy Resins, *SPE Journal*, Technical Section, (July 1965).
- [89] S. T. Chen, C. H. Yang, H. M. Tong and P. S. Ho. Temperature Dependence of Stress Relaxation at the Copper/Polyimide Interface. *Mat. Res. Soc. Proc.*, Materials Research Society, **79**, (1987), 351-355.
- [90] B. Han, C. Gryte, H. Tong and C. Feger. Stress Build-Up in Thin Polyimide Films During Curing, ANTEC, *Plastics Analysis Division*, (1988), 994-996.
- [91] B. J. Han, H. M. Tong, K. Saenger and C. C. Gryte. Mechanical Property Determination for Supported Polymer Films Using Double Bending Beams. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Material Research Society, **76**, (1987), 123-127.

- [92] H. M. Tong, C. K. Hu, C. Feger and P. S. Ho. Stress Development in Supported Polymer Films During Thermal Cycling. *Polym. Eng. & Sci.*, **26**(17), (1986), 1213-1217.
- [93] S. T. Chen, C. H. Yang, F. Faupel and P. S. Ho. Stress Relaxation During Thermal Cycling in Metal/Polyimide Layered Films. *J. Appl. Phys.*, **64**(12), (1988), 6690-6698.
- [94] A. Brenner and S. Senderoff. Calculation of Stress in Electrodeposits from the Curvature of a Plated Strip. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **42**, (1949), 105-123.
- [95] J. G. Williams. Problems Involving Bending, ANTEC, Plastics Analysis Division, Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [96] P. Dadras. Stress-Strain Relationships in Bending, *Metals Handbook, Mechanical Testing*, **8**, American Society for Metals, Ninth Edition, (1985), 118-124.
- [97] M. R. Piggott and P. W. K. Lam. The Durability of Controlled Matrix shrinkage Composites. Part I: Mechanical Properties of Resin Matrices and their Composites. *J. Mat. Sci.*, **24**, (1989), 4068-4075.
- [98] A. Wassermann. Size and Shape Changes of Contractile Polymers. Conversion of Chemical Into Mechanical Energy, Pergamon Press, New York, Symposium Publication Division, Proceeding of Seminars Held at University College, London, (1960).
- [99] G. V. D. Veen and W. Prins. Photoregulation of Polymer Conformation. *Polyelectrolytes*, Eric Sélégný, Ed., D. Reidel Publishing company, Dordrecht-Holland, (1974), 483-505.
- [100] G. Smets. Photochromic Behaviour of Polymeric Systems and Related Phenomena. *Pure Appl. Chem.*, **30**(1), (1972), 1-23.

- [101] G. Smets and F. d. Blauwe. Chemical Reactions in Solid Polymeric Systems. Photochemical Phenomena. *Pure Appl. Chem.*, **39**(1-2), (1974), 225-238.
- [102] A. Aviram. Mechanophotochemistry. *Macromolecules*, **11**(6), (1978), 1275-1280.
- [103] A. Aviram. Light Relief in Plastics, *New Scientist*, (Sept. 1979), 881-883.
- [104] A. Aviram. Photodeformable Polymeric Compositions, United States Patent: 4,247,622, (Jun 27, 1981).
- [105] L. Mandelkern. Contractile Processes in Fibrous Macromolecules. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, (1964), 421-448.
- [106] W. Kuhn, O. Kunzle and A. Katchalsky. Dénouement de Molécules en Chaînes Polyvalentes par des Charges Electriques en Solution. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **57**, (1948), 421-431.
- [107] W. Kuhn. Reversible Dehnung und Kontraktion bei Anderung der Ionisation eines Netzwerks Polyvalenter Fadenmolekülonen. *Experientia*, **5**, (1949), 318-320.
- [108] H. Noguchi and J. T. Yang. Helix-Coil Transition of Poly-l-glutamic Acid Film. *Biopolymers*, **2**, (1964), 175-183.
- [109] A. Katchalsky, H. Eisenberg, W. Kuhn and B. Hargitay. Reversible Dilatation and Contraction by Changing the State of Ionization of High-Polymer Acid Networks. *Nature*, **165**, (1950), 514-516.
- [110] A. Katchalsky and H. Eisenberg. Polyvinyl Phosphate Contractile Systems. *Nature*, **166**, (1950), 267.
- [111] A. Katchalsky, A. Oplatka and I. Z. Steinberg. Mechanochemical Engines. *Nature*, **210**, (1966), 568-571.

III. Réduction du retrait par séparation de phase

III.1. Introduction

On a vu, lors de l'étude bibliographique (chapitre II.3.), que l'utilisation d'additifs dans certains systèmes acryliques permet de réduire le retrait. Les mécanismes précis de la compensation de ce retrait sont encore flous et sujets de maintes controverses. De plus l'ensemble des systèmes étudiés implique que le mélange initial comporte deux phases bien distinctes. Seuls Pattison *et al.* [1] traitèrent d'un cas de mélange initial monophasique. Le système développé par Pattison a une composition chimique générique similaire au mien. Il utilise un poly(acétate de vinyle), un monomère (styrène) et un agent de réticulation (un polyester insaturé). Cependant, comme on le verra au chapitre III.8., l'utilisation de styrène complique énormément l'interprétation du système par l'introduction de phénomènes complexes de séparation de phase.

Mon système repose sur la polymérisation rapide d'une résine vinyle composée de:

- un polymère solide linéaire appelé poly (méthacrylate de méthyle) ou PMMA¹ en solution dans son monomère, méthacrylate de méthyle ou MMA à une concentration de 30 % en poids². J'appelle cette solution "mélange A";
- un deuxième monomère acrylique ayant une fonctionnalité plus importante permettant la réticulation. Il s'agit de diméthacrylate de triéthylèneglycol ou TEGDMA³ que j'appelle "composé B".

Contrairement à la plupart des systèmes précédemment mentionnés dans la littérature, les composés A et B sont mutuellement solubles en toutes proportions (incluant implicitement que la solubilité de PMMA, qui est un solide, dans le monomère liquide MMA a une limite). Le système se présente comme un liquide modérément visqueux, transparent, incolore, homogène et monophasique. Deux types de polymérisation pour des mélanges

¹ PMMA sous le nom commercial Elvacite (poids moléculaire: 33000) et MMA (poids moléculaire: 100,12, point d'ébullition: 100°C, viscosité: 0,529 mPa.s) sont distribués par The Dupont Company.

² On notera que les pourcentages définissant les compositions des mélanges sont basés sur le poids (pourcentage massique) sauf indication contraire explicite.

³ TEGDMA est distribué sous le nom commercial Sartomer 205. Une complète description des propriétés physiques et chimiques est donnée dans le catalogue de la compagnie Sartomer® [2].

identiques ne différant uniquement que par leur vitesse de réaction ont donné les résultats suivants:

Remarque: Pour définir les vitesses de polymérisation, les concentrations suivantes en amorceur (peroxyde de benzoyle noté BPO⁴) et en accélérateur (N,N-diméthyl-p-toluidine noté DMPT⁵) ont été utilisées:

Polymérisation lente: BPO = 0,15% et DMPT = 0,05% (12 heures)

Polymérisation rapide: BPO = 1% et DMPT = 0,2% (5 à 10 minutes)

III.1.1. Polymérisation lente

L'ajout en faible quantité d'un amorceur (du type générant des radicaux libres) à la solution (A+B) conduit à une lente polymérisation sur une période de 12 heures. Le suivi de la température à l'aide d'un thermocouple indique que le système ne développe qu'une très légère exothermicité. J'ai pris soin d'étudier des échantillons de tailles identiques afin de pouvoir comparer les résultats⁶. Le polymère obtenu est un solide transparent et incolore ayant un retrait normal d'environ 16%, sur l'ensemble des compositions étudiées, caractéristique des acryliques. La densité des différents systèmes étudiés pour les différentes concentrations en TEGDMA (TEGDMA variant de 0 à 100% en masse) est représentée figure III.1.

La notation utilisée: PMMA/MMA//TEGDMA (30/70//X) introduite dans la figure III.1. doit être interprétée comme suit.

- le premier rapport correspond au mélange A constitué de PMMA en solution dans MMA. Le mélange contient 30% de PMMA et 70% de MMA.
- le deuxième rapport correspond au composé B (séparé du précédent par"/") constitué ici de TEGDMA (X indiquant que c'est une variable).

⁴ BPO est produit par Akzo Chemie America, Chicago, Ill.

⁵ DMPT est produit par Pennwalt Corp., Piffard, NY.

⁶ Tous les échantillons ont été polymérisés dans des tubes à essais en verre (75xø9mm).

A titre d'exemple, si X est égale à 20%, la composition de la résine sera de 80% de mélange A (A étant lui même un mélange) et de 20% de TEGDMA (composé B).

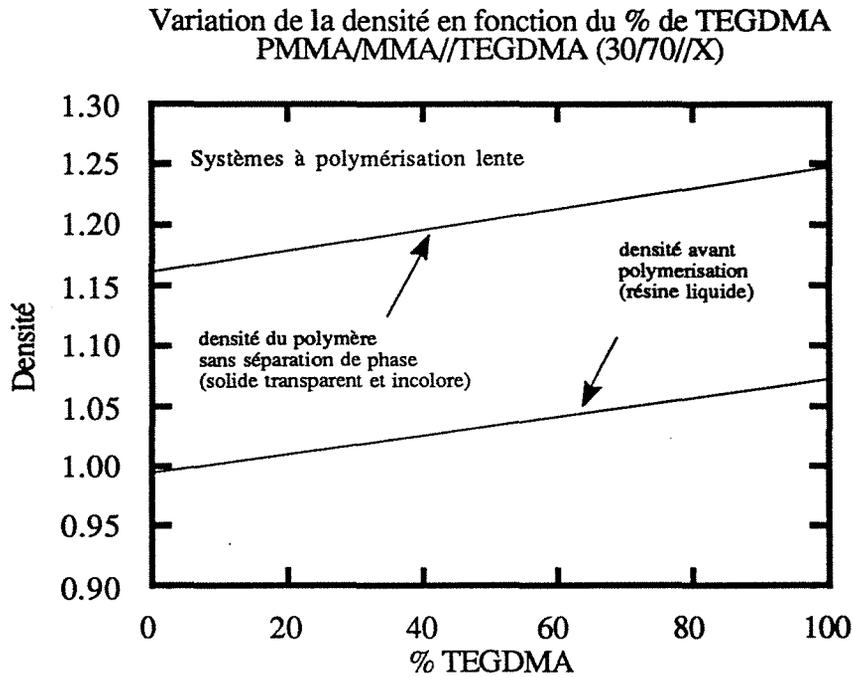


Figure III.1.

III.1.2. Polymérisation rapide

Le même mélange polymérisé de façon beaucoup plus rapide (en quelques minutes seulement), grâce à des concentrations en amorceur et en accélérateur plus élevées, présente des différences très nettes.

En fonction de la composition, certains systèmes deviennent complètement opaques et développent une surface très lisse d'apparence blanche crayeuse. Ces systèmes présentent une réduction partielle voire totale du retrait. Pour les compositions comprises entre 30 et 50% de TEGDMA, la compensation du retrait est suffisante pour produire une expansion volumique de 1 à 3%. La densité des différents systèmes est présentée figure III.2.

La réaction est rapide mais aussi très exothermique (de 100 à 170°C suivant la composition). Les températures maximales atteintes lors de la polymérisation sont reportées figure III.3.

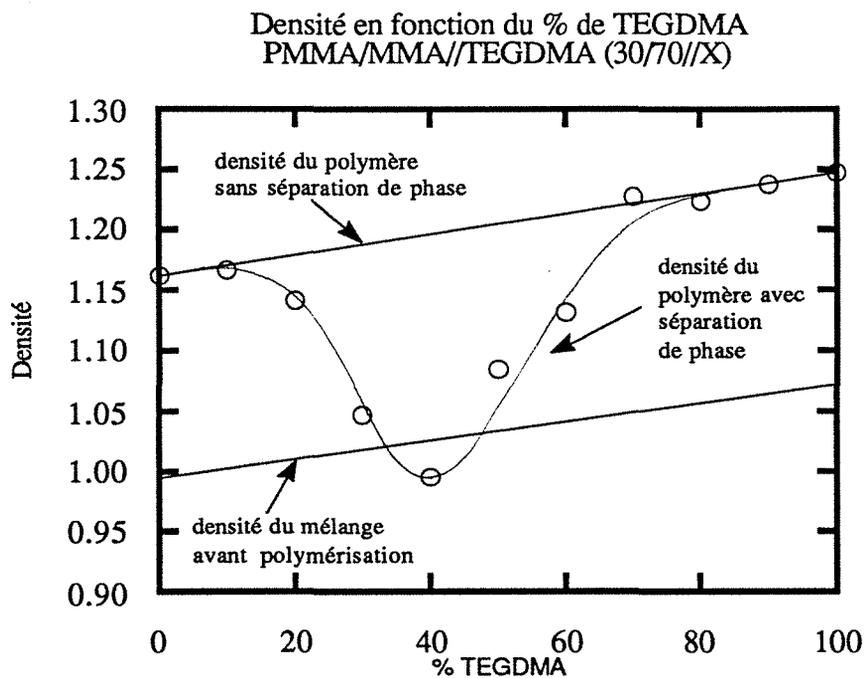


Figure III.2.

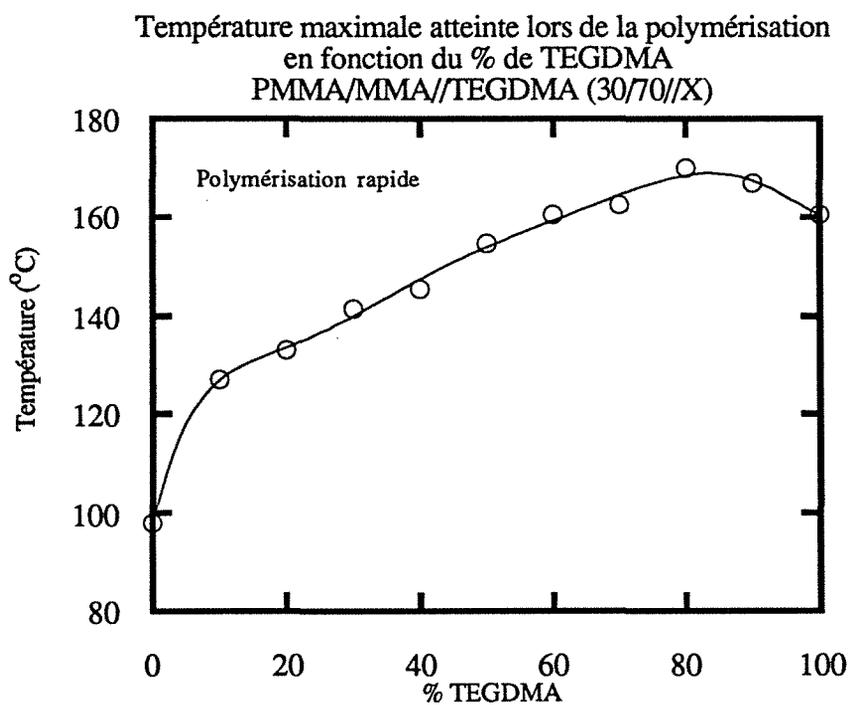


Figure III.3.

III.2. Etude des effets de la composition sur le retrait à l'aide de diagrammes ternaires.

III.2.1. Description du système étudié

L'étude en diagrammes ternaires implique, comme le nom l'indique, trois composés chimiques (définis précédemment) qui sont:

- le diméthacrylate de triéthylèneglycol (TEGDMA);
- le méthacrylate de méthyle (MMA);
- et le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA).

La vitesse de polymérisation, l'exothermicité qui en résulte ainsi que la composition semblent être des facteurs interactifs directement impliqués dans le(s) mécanisme(s) de réduction du retrait. La chaleur libérée est liée à la vitesse de polymérisation qui elle-même est proportionnelle aux quantités d'amorceur et d'accélérateur utilisées.

Afin de réduire le nombre des expériences nécessaires pour dresser une vue d'ensemble du système, j'ai défini un plan factoriel complet à deux niveaux et trois facteurs. Ce type de plan permet de connaître les tendances et donc la ou les zones du domaine expérimental où l'optimum devra être recherché. On se reportera, pour plus de détails sur le programme informatique et les tests d'hypothèses, à ma thèse de master [3]. Le diagramme de la température maximale atteinte lors des polymérisations ainsi que le diagramme du retrait (en pourcentage) sont présentés figures III.4. et III.5. pages suivantes. Seuls les résultats de la polymérisation rapide sont reportés.

III.2.2. Résultats

Etude des tendances pour la température

Il est clair que le PMMA a tendance à réduire l'exothermicité par effet de dilution. Le TEGDMA est le principal responsable de cette exothermicité à cause des nombreuses doubles liaisons qu'il contient; le TEGDMA est l'agent de réticulation.

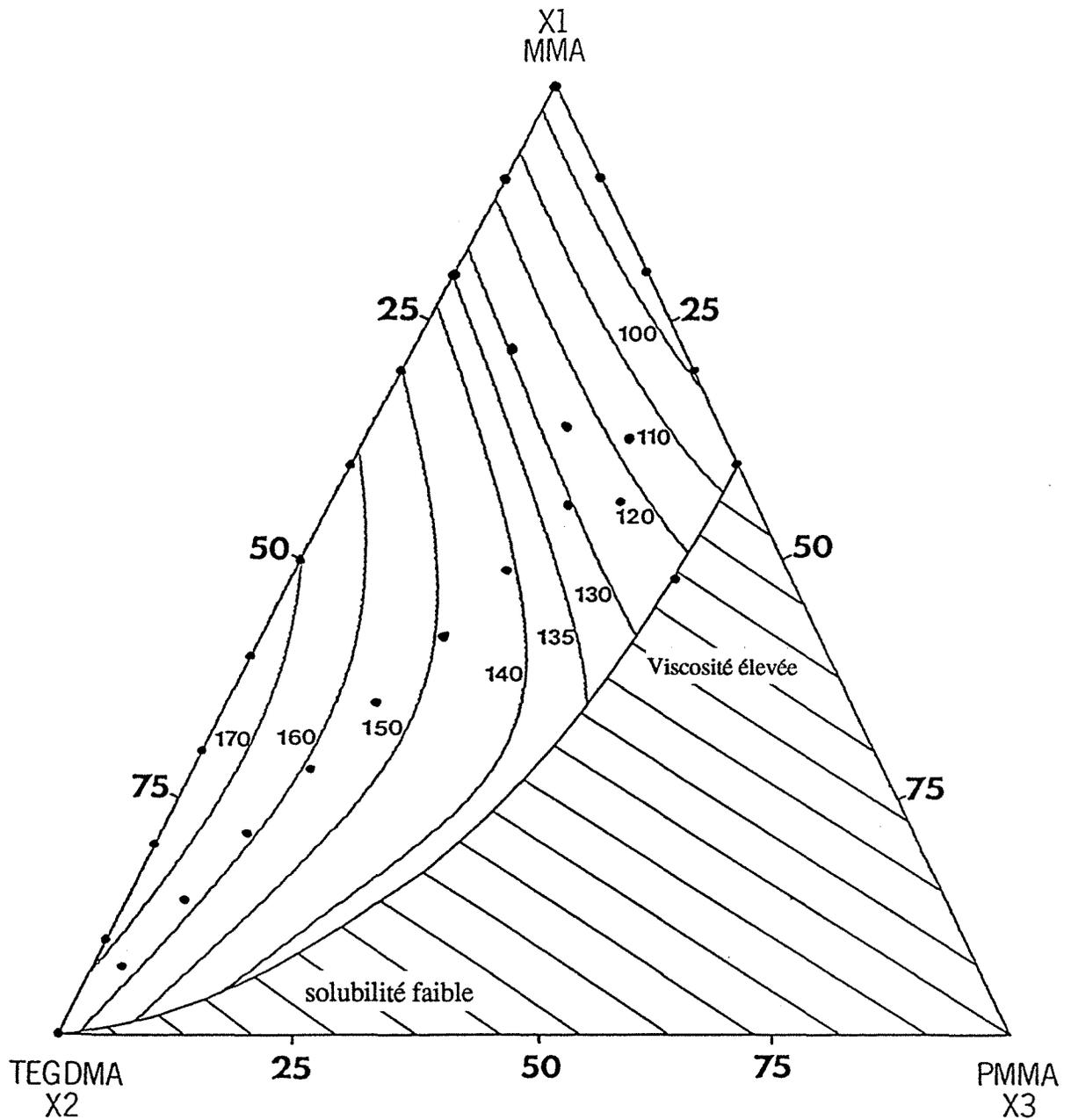


Fig. III.4. Simulation de l'exothermie du système (en degrés Celsius).
Le coefficient de corrélation entre la simulation et les expériences (représentées sur le diagramme par des points) est 0,964.

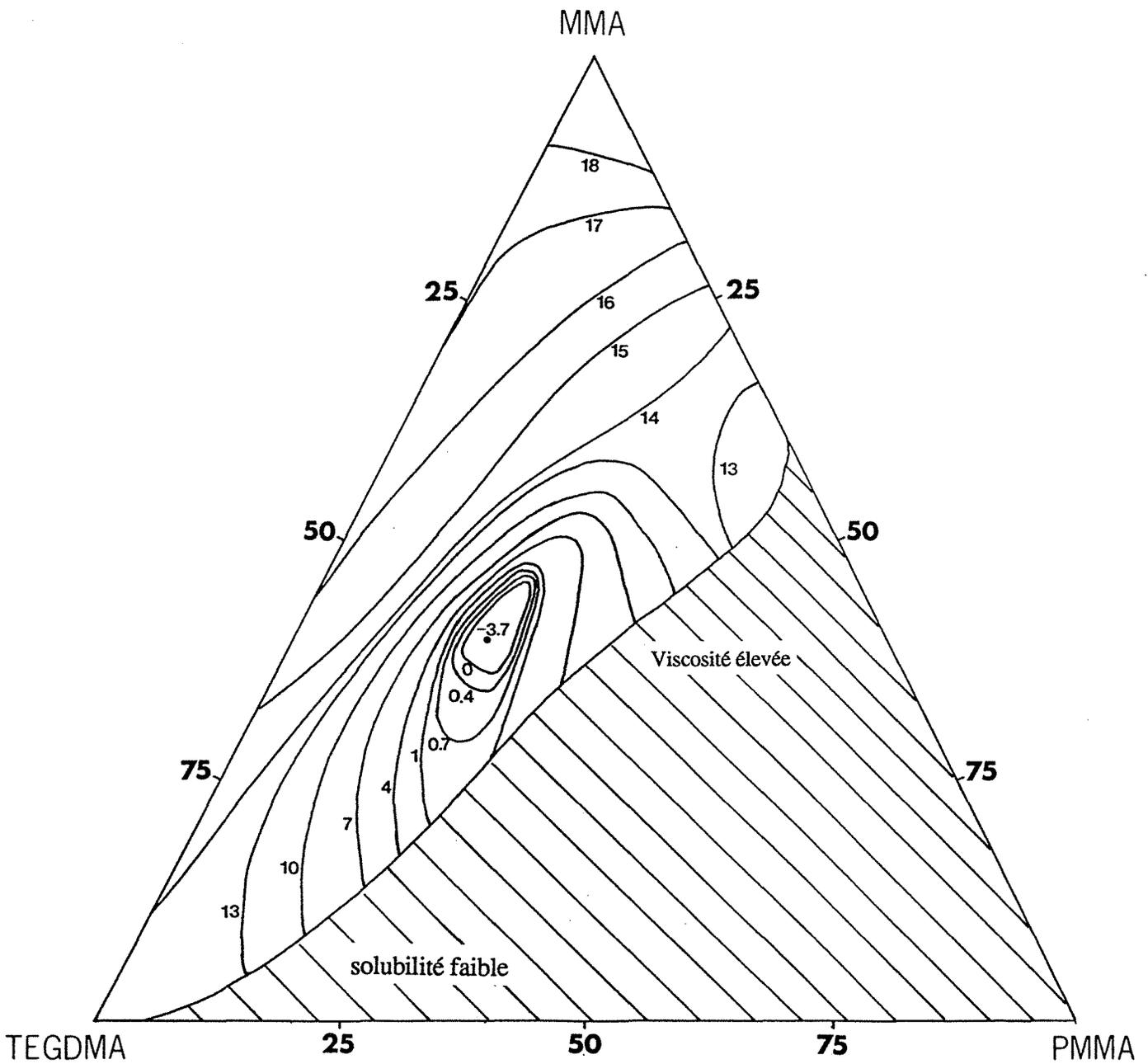


Fig.III.5. Influence de la composition sur le retrait (en %).
Un signe négatif indique une expansion.

Etude des tendances pour la densité

L'étude du diagramme représentant la densité est plus complexe. Seule la partie centrale semble être le siège d'une compensation du retrait et, si l'on considère la position de l'optimum, le système défini précédemment en est bien représentatif. Les tests d'hypothèses montrent que la compensation du retrait est bien fonction de la composition initiale mais ne donne pas de véritables tendances sur les effets possibles des différents constituants seuls ou regroupés en binômes (interactions). Néanmoins, la présence simultanée des trois composés est indispensable pour une compensation du retrait.

III.3. Le phénomène d'opacification lors de la polymérisation et séparation de phase

L'augmentation de la température lors de la polymérisation rapide du système est accompagnée d'une séparation de phase; l'apparence des échantillons évoluant progressivement de transparent à translucide puis très rapidement de translucide à opaque d'un blanc crayeux.

La figure III.6. montre le suivi à l'aide d'une photodiode de l'opacification d'un échantillon polymérisant entre deux plaques de verre. L'évolution de la température est reportée sur le même graphe. La polymérisation dure environ 8 minutes.

Il apparaît que l'opacification est en relation directe avec la séparation de phase qui elle-même est fonction de la température.

La figure III.7. est une photographie d'une série d'échantillons dont la composition en TEGDMA varie de 0 à 100% par incréments de 10%, après une polymérisation rapide. On notera les étonnants états intermédiaires composés de domaines opaques (souvent bien délimités) entourés de résine translucide.

La différence existante entre la partie translucide qui est, sans nul doute, le siège d'une séparation de phase et la partie opaque d'aspect blanc est révélée par microscopie électronique.

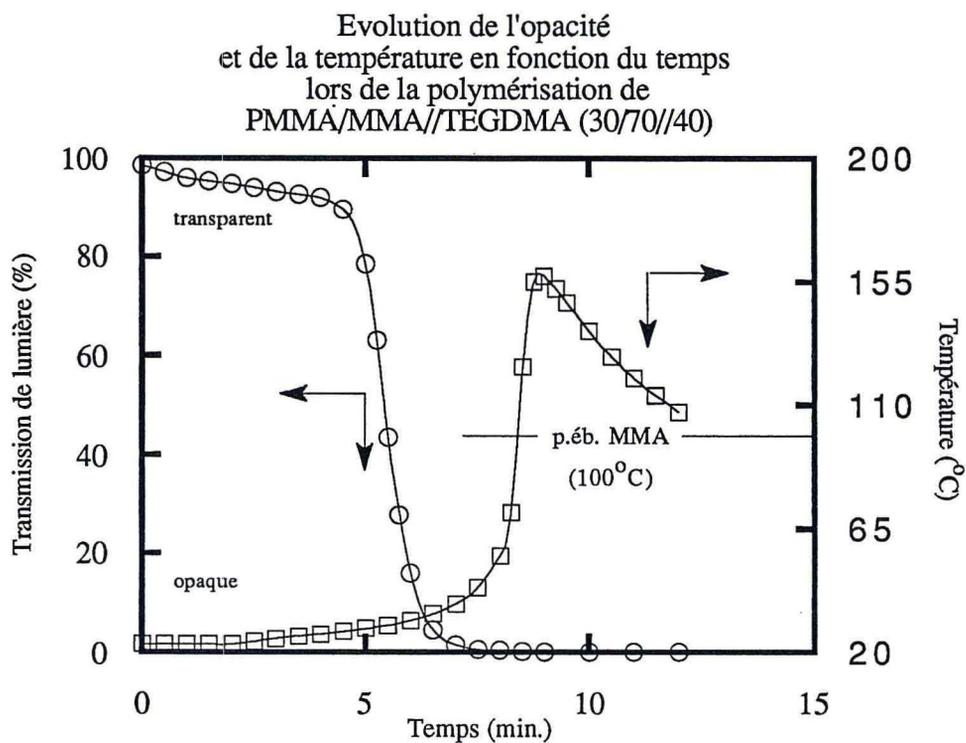


Figure III.6.

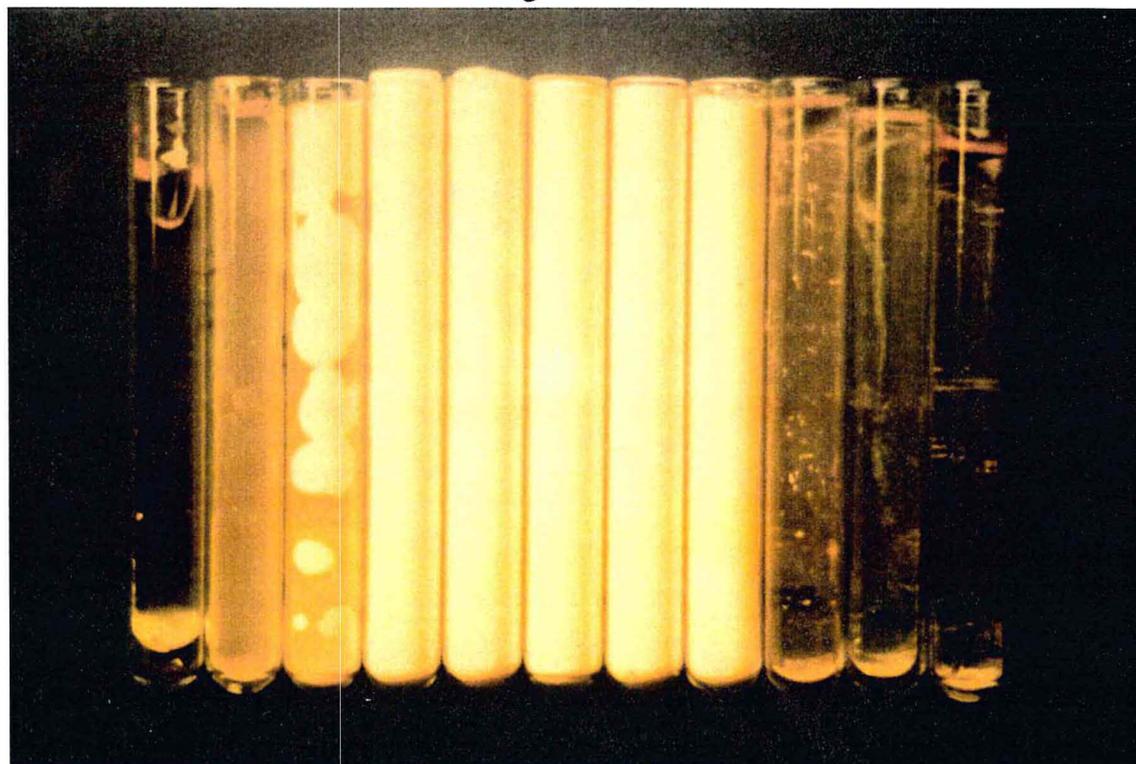


Figure III.7. Effet de la polymérisation rapide sur le système contenant un rapport en PMMA/MMA de 30/70 tandis que TEGDMA varie de 0 à 100% (de gauche à droite) par incréments de 10%.

En effet, l'étude des surfaces des échantillons à l'aide du microscope électronique à balayage⁷ révèle que la partie blanche est constituée d'une multitude de cavités alors que les parties translucides n'en possèdent pas. Quelques-unes de ces photographies (cf. figures III.8. à III.12.) illustrent ces cavités. Elles varient en diamètre de 0,3 μm pour les plus petites à 15 μm pour les plus importantes (sur l'ensemble des cavités observées dans les différents échantillons).

La table III.13. donne la répartition des diamètres moyens des cavités regroupés par classe en fonction de la composition.

Composition (en % massique) TEGDMA	Diamètre des cavités ⁸ (\varnothing en μm)
20	0,90 \pm 0,25
	14,0 \pm 1,70
30	1,10 \pm 0,50
	3,00 \pm 0,50
	5,00 \pm 1,00
40	1,50 \pm 0,65
	7,50 \pm 4,40
50	0,75 \pm 0,25
60	0,30 \pm 0,15

Table III.13. Composition: PMMA/MMA//TEGDMA (30/70//X)

Contrairement à la description des systèmes précédents (LPA) où des "cracks" et fissures de la phase séparée sont décrits, mon système est formé de cavités aux bords arrondis ne

⁷ Microscope électronique à balayage JEOLCO. La préparation et les nombreuses précautions prises lors de l'observation des surfaces sont décrites dans ma thèse de master [3].

⁸ Note: La déviation standard est donnée par $\sigma_{X_{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$

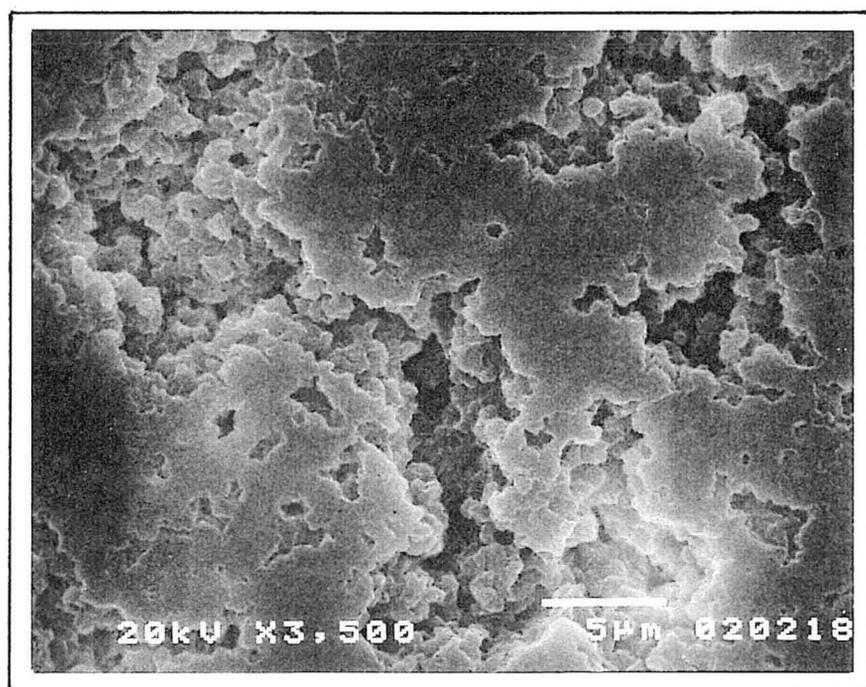


Fig. III.8. Surface polie
PMMA/MMA/TEGDMA (30/70/20%)

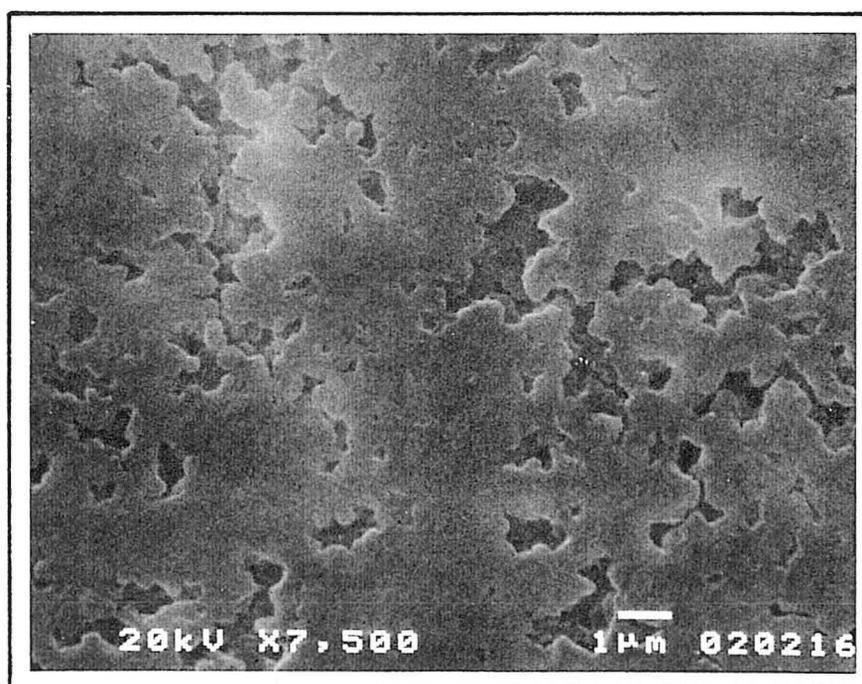


Fig. III.9. Surface polie
PMMA/MMA/TEGDMA (30/70/30%)

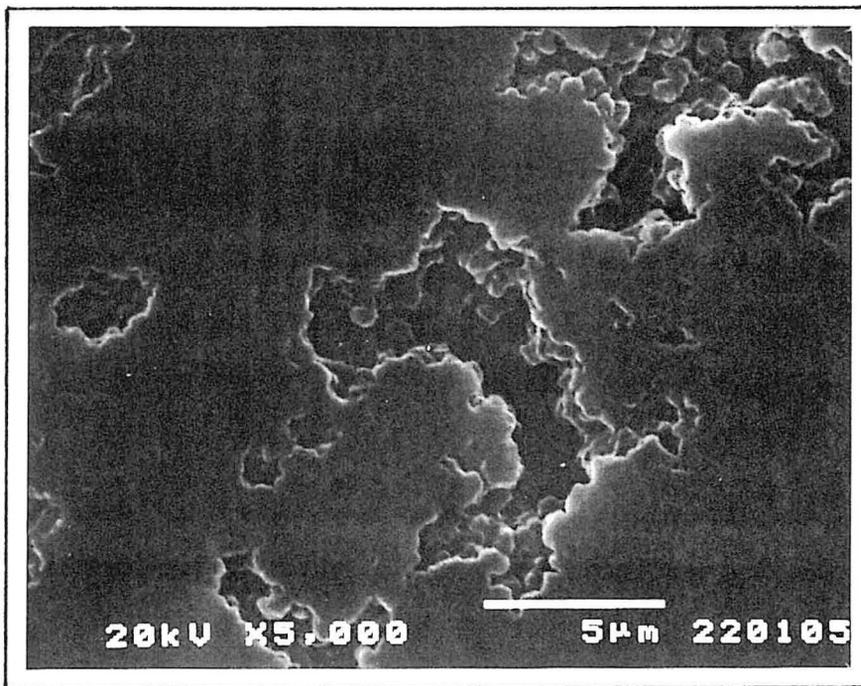


Fig. III.10. Surface polie
PMMA/MMA/TEGDMA (30/70//40%)

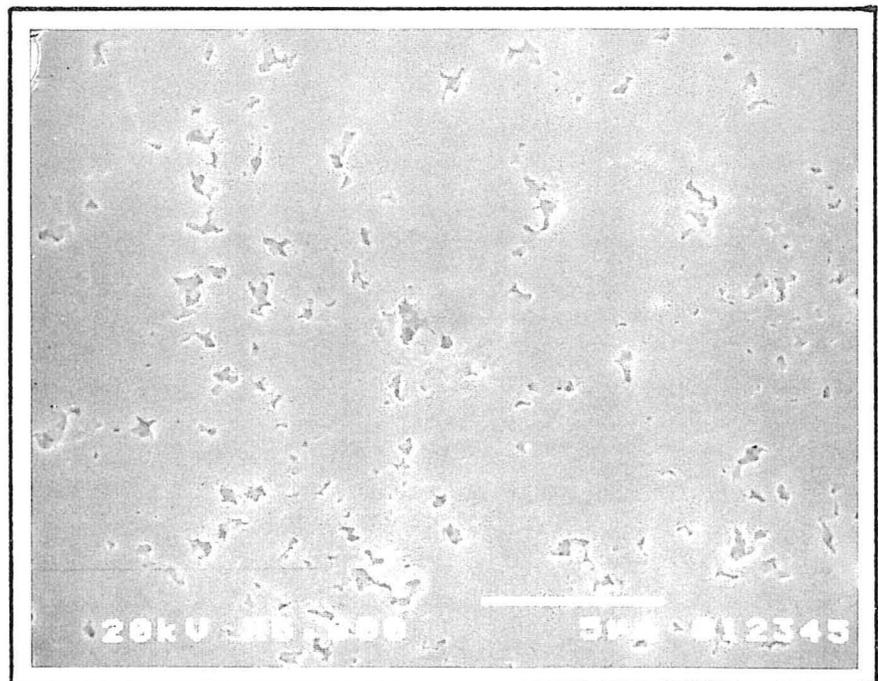


Fig. III.11. Surface polie
PMMA/MMA/TEGDMA (30/70//50%)

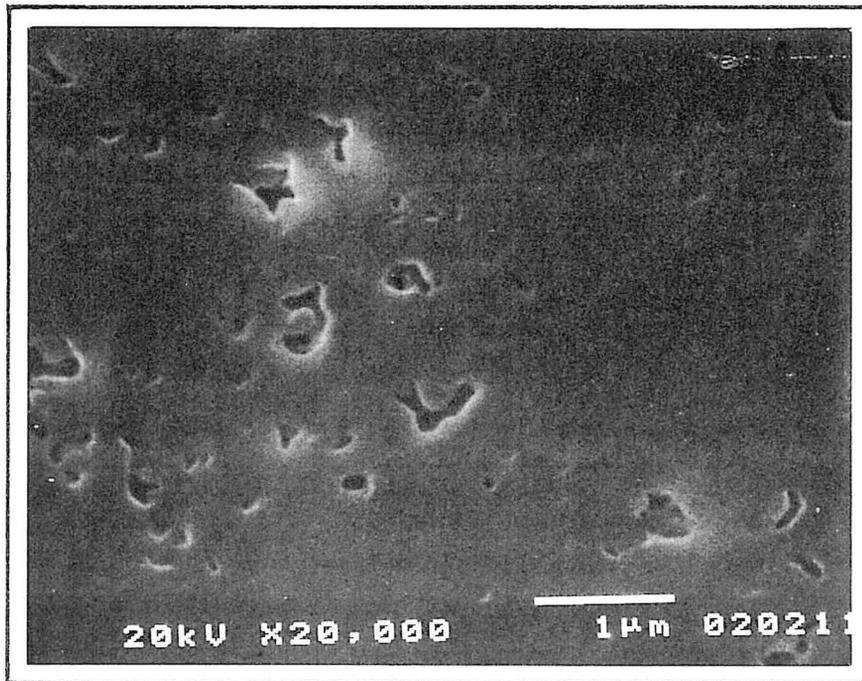


Fig. III.12. Surface polie
PMMA/MMA/TEGDMA (30/70//60%)

présentant pas l'aspect de fissures et, d'une façon générale, aucune fissure n'est présente. La génération d'exothermicités excédant le point d'ébullition de MMA m'amène à l'hypothèse que ces cavités sont générées par la nucléation de MMA lors de la polymérisation. Si cette hypothèse est correcte, la polymérisation rapide de ces systèmes sous une forte pression devrait s'opposer à la formation de ces mêmes cavités et conduire à des systèmes translucides (c'est-à-dire comportant une séparation de phase mais sans cavité) présentant un retrait.

III.4. Polymérisation sous pression

Réaliser une polymérisation sous pression permet d'établir si les cavités observées sont effectivement le résultat de la nucléation du monomère MMA. En effet, l'augmentation de la pression permet de repousser la température du point d'ébullition de MMA et donc d'éviter la nucléation, la température de polymérisation restant la même. Par conséquent, au delà d'une certaine pression, on devrait assister à la suppression des cavités et observer la réapparition d'un retrait.

Pour cela, j'ai élaboré et construit un réacteur de petite taille [3] permettant la polymérisation de la résine dans son tube à essai sous des pressions allant de la pression atmosphérique à une pression maximale de 204 atm.⁹. Cette pression hydrostatique est générée par de l'azote directement introduit dans le réacteur. La diffusion du gaz dans la résine liquide est très faible et ne présente pas de problème.

J'ai également vérifié que la pression n'altère pas la cinétique de la réaction. D'après Nicholson [4, 5], Walling [6] et Lee [7], la répercussion sur la cinétique de réaction de l'augmentation de pression est négligeable aux pressions utilisées (inférieure à 136 atm.¹⁰). On notera également que les températures maximales atteintes lors de la polymérisation des différents systèmes sont identiques quelle que soit la pression utilisée et sont donc en bon accord avec l'hypothèse de non-interaction.

Ceci permet d'être confiant quant à l'interprétation de mes résultats et d'utiliser la pression comme un outil de compression physique sur les cavités engendrées par la vaporisation de MMA sans interactions notables sur la cinétique.

⁹ 204,1 atm. correspondent à une pression de 20,7 MPa ou 3000 psi.

¹⁰ 136.1 atm. correspondent à une pression de 13,8 MPa ou 2000 psi.

Mes expériences montrent que lorsque la pression est augmentée, les copolymères résultants (de composition PMMA/MMA//TEGDMA (30/70//40)) évoluent d'une apparence opaque lorsque la polymérisation a lieu à pression atmosphérique à complètement translucide pour une pression de 95 atm.¹¹ et au delà. L'étude de ces derniers à l'aide du microscope électronique ne révèle aucune cavité. Une photographie, cf. figure III.14., montre l'aspect des échantillons polymérisés aux différentes pressions.



Figure III.14. Systèmes polymérisés sous pression.

¹¹ 95,3 atm. correspondent à une pression de 9,65 MPa ou 1400 psi.

Il est intéressant de constater que l'extraction à l'aide d'un bon solvant¹² de toutes les molécules non-réticulées dans les échantillons polymérisés sous pression leur donne derechef une apparence blanche crayeuse. Les cavités détectées après extraction ont un diamètre de l'ordre de 1/10 de micromètre (voir figures III.15. et III.16.). Ces cavités correspondent à l'extraction des domaines riches en MMA apparus lors de la séparation de phase, ainsi qu'en une possible relaxation de la matrice.

On notera que 1/10 μm est la taille minimale nécessaire pour avoir une diffusion de la lumière visible, d'où l'aspect blanc des échantillons concernés.

III.5. Proposition d'un mécanisme de formation des cavités

Comme les résultats des expériences de polymérisation sous pression supportent l'hypothèse que les cavités sont générées par la nucléation et le développement des vapeurs du monomère MMA, je vais considérer ici les effets de nucléation, diffusion et agrégation de ces bulles dans un liquide solidifiant très rapidement.

Des problèmes similaires ont été analysés auparavant notamment par Klueh [8] lors de son étude sur la génération de bulles de gaz dans les métaux. Klueh montra qu'à l'équilibre, la pression des gaz à l'intérieur d'une bulle est compensée par la pression exercée sur la surface externe de l'échantillon, les contraintes mécaniques du matériel et les forces de tension de surface, soit:

$$P_{\text{gaz}} = P_{\text{ex}} + \frac{2\gamma}{r}$$

qui représente l'équation de Young-Laplace où, adapté à notre système, γ représente la tension de surface à l'interface polymère-gaz, r le rayon de la bulle, P_{gaz} la pression de vapeur à l'intérieur de la bulle et P_{ex} la pression exercée par la résistance du matériau à la déformation en plus de la pression extérieure imposée.

On peut alors écrire que les conditions nécessaires à l'expansion d'une bulle, $P_{\text{gaz}} - P_{\text{ex}} > 2\gamma/r$, montrent que l'expansion d'une petite bulle est plus difficile que celle

¹² L'extraction à l'aide d'un appareil de Soxhlet est effectuée par du chloroforme, un bon solvant, qui de plus a l'avantage d'être facile à éliminer par évaporation.

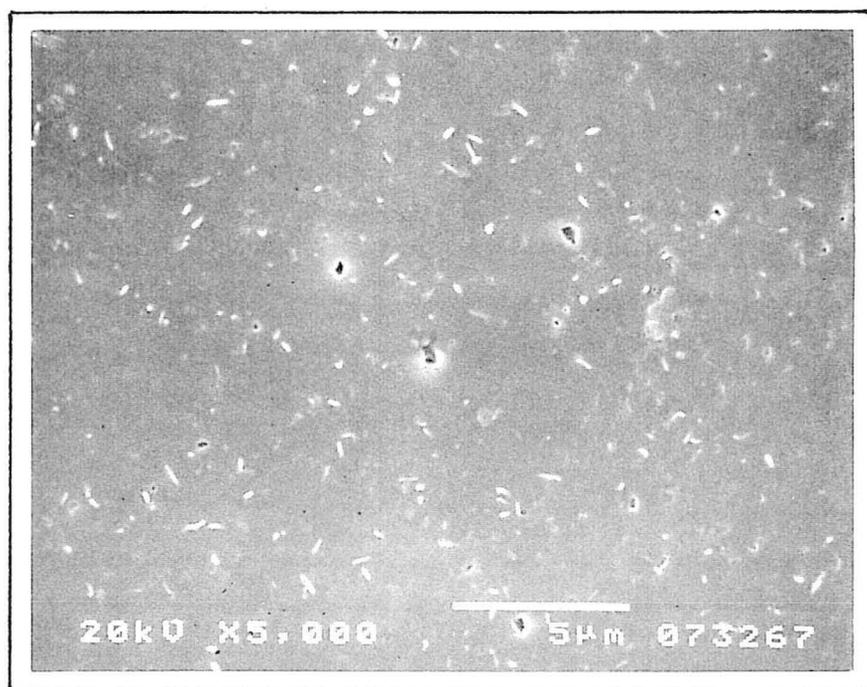


Fig. III.5. PMMA/MMA//TEGDMA (30/70//40%). Surface polie d'un échantillon polymérisé sous pression après extraction (chloroforme). L'échantillon translucide devient blanc après extraction.

Cavités
(env. $1/10\mu\text{m}$)

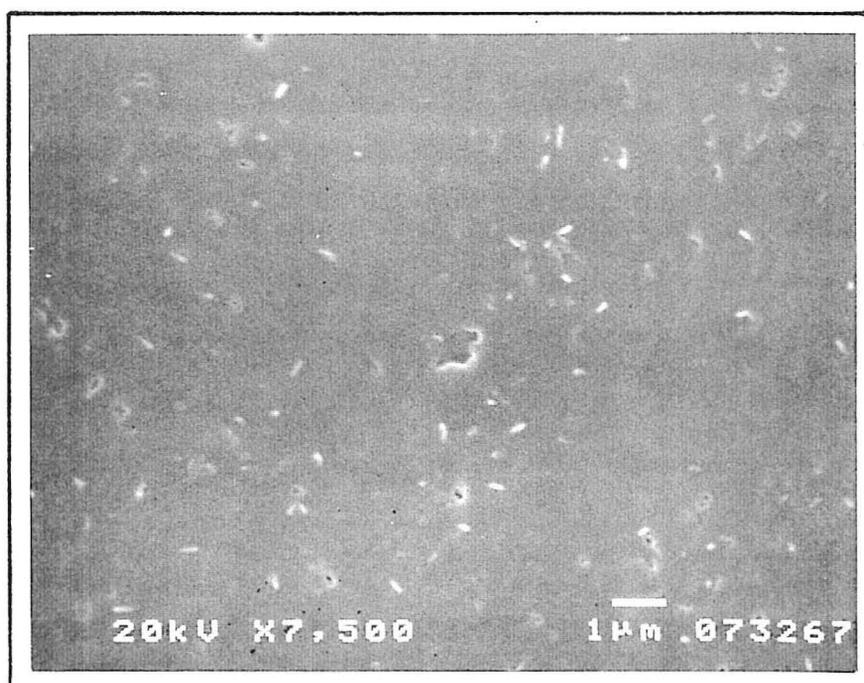


Fig.III.16. Vue identique à grossissement plus important.

d'une grande, ou en d'autres termes que l'énergie dépensée pour créer une bulle dans un liquide métastable augmente très rapidement et tend vers un maximum avant de diminuer lorsque le volume de la bulle augmente. Néanmoins, dans un solide, le rayon de la bulle atteint une valeur critique dès que les forces exercées par le matériau sont égales aux forces de tension de surface.

En fait, c'est l'agrégation des petites bulles qui semble être la cause de l'importante augmentation en volume. Les phénomènes de coalescence de bulles ont été observés par Barnes et Mazey [9]. Ces derniers ont montré de façon expérimentale (le résultat pouvant aussi être dérivé par la thermodynamique statistique) que la relation entre les rayons des petites bulles fusionnant (r_1, r_2, \dots) et le rayon R de la bulle finale suit l'expression:

$$\sum_1^n r_n^2 = R^2$$

Cette relation suggère que ce n'est pas le volume, mais la surface qui est conservée lors de la fusion de deux bulles en une seule. De plus, cette tendance est favorisée par la diminution de l'énergie de surface en faveur des bulles de plus large diamètre. Ce phénomène se traduit par une augmentation du volume des bulles et donc du système.

Evidemment, cette dérivation n'est valable que lorsque les transferts de masse entre l'extérieur et l'intérieur de la bulle sont absents. Ceci est peut être le cas si la polymérisation ou plus précisément, la réticulation est très rapide. On notera que pour les bulles ayant un diamètre de plus de $\approx 2 \mu\text{m}$ la relation n'est plus valable, les tensions de surface étant très inférieures aux forces de contrainte exercées par le matériau.

Par conséquent, les calculs effectués ci-après devront être interprétés non pas comme une dérivation rigoureuse, mais comme une suggestion pour un possible mécanisme d'expansion, l'étude d'un système évoluant rapidement, c'est-à-dire en dehors d'un équilibre, étant toujours très délicate.

Si l'expansion prend place comme je l'ai décrit jusqu'ici, les diamètres minima (ou critiques) en dessous desquels la pression de vapeur de MMA est insuffisante pour contrebalancer les forces de tension de surface sont donnés par l'équation de Young-Laplace, et ils doivent normalement être en accord, c'est-à-dire être inférieurs ou égaux, aux diamètres observés dans nos échantillons.

J'assume que le copolymère formé a la même tension de surface critique que le polyméthacrylate de méthyle qui est approximativement 40 mN/m (ou dynes/cm) à 20-25°C [10]. A une température d'environ 150°C, température à laquelle les cavités commencent à se former, on peut estimer que la tension de surface est approximativement 35 mN/m (en général, les polymères sont connus pour avoir des énergies de surface relativement basses).

La pression du monomère MMA peut être calculée par l'équation d'Antoine¹³:

$$\log P^0 = A - B/(t + C)$$

avec les coefficients tabulés suivant:

A=6,1940; B=1315,670; C=213,490;

où P^0 est la pression de vapeur (en kPa), t la température (en °C) et A, B, C, les constantes caractéristiques de MMA pour une plage de température adéquate pour notre système [12, 13]. Les températures sont données par les figures III.3. et/ou III.4. Les résultats sont reportés dans la table III.17. On rappellera brièvement afin d'éviter toute confusion que $\varnothing_{\text{exp(min)}}$ correspond aux plus petits diamètres détectés dans chaque classe d'échantillon.

Composition % TEGDMA	Température (°C)	Pression de vapeur de MMA (kPa)	$\varnothing_{\text{calc.}}$ (μm)	$\varnothing_{\text{exp(min.)}}$ (μm)
20	133	249,38	0,945	0,90 ± 0,27
30	141	307,46	0,679	1,08 ± 0,50
40	145	338,13	0,591	1,50 ± 0,66
50	154	417,96	0,442	0,75 ± 0,23
60	160	474,32	0,375	0,31 ± 0,14

Table III.17. Comparaison entre les diamètres minima observés dans les échantillons de composition PMMA/MMA/TEGDMA (30/70//X) et les diamètres minima calculés à l'aide de l'équation de Young-Laplace.

¹³ L'équation d'Antoine représente bien le comportement de la plupart des composés sur un large intervalle de températures [11].

Comme on peut le constater, le système le plus réticulé présente les plus petites cavités, mais l'inverse n'est pas vrai. N'oublions pas que la taille des micro-domaines séparés est fonction de la composition et influe donc très largement sur les résultats. La similitude entre les résultats expérimentaux et théoriques est néanmoins assez bonne.

On peut maintenant, mise à part la séparation de phase que j'étudierai spécifiquement dans le chapitre III.6., définir les mécanismes qui mettent en jeu la compensation du retrait, c'est-à-dire la formation de cavités.

Le système se sépare en deux phases, une phase riche en MMA et une autre riche en TEGDMA. Lors de la réaction, TEGDMA, plus réactif que MMA, polymérise en premier exerçant lors de sa solidification une "pression négative" sur le MMA qui n'est pas encore polymérisé. Cette pression "négative" est très semblable aux forces qui produisent les phénomènes de cavitation¹⁴. Les molécules de MMA qui n'ont pas encore participé à la réaction sont sous l'influence combinée d'une température élevée favorisant la nucléation et de forces de cavitation, la combinaison de ces deux effets conduisant à la création de cavités. Il est possible que les cavités réduisent ou au contraire développent une expansion en fonction des échanges et des déplacements des molécules environnantes. Les cavités dont les tailles sont inférieures à une dimension critique calculée précédemment auront tendance à disparaître tandis que les cavités ayant un diamètre supérieur continueront à évoluer. Comme la formation de ces cavités fait partie d'un processus dynamique, il est probable que la taille des cavités se réajuste rapidement en réponse aux forces mécaniques; dans ce cas, un équilibre mécanique et non chimique sera prédominant [15].

On notera également que sur l'ensemble des photographies montrant des cavités, aucune n'a une forme sphérique. Ces dernières ont dû être écrasées et déformées lors de l'apparition de contraintes de retrait au cours du refroidissement. Mais même initialement, je ne pense pas que ces cavités aient été sphériques, car elles se sont formées dans un réseau évoluant.

¹⁴ Cette nouvelle idée de cavitation a également été mentionnée par Bucknall *et al.* [14]; ils affirment que le contrôle du retrait n'intervient que lorsqu'une force de traction est exercée sur la résine et induit la cavitation dans la phase thermoplastique.

III.6. Etude de la réticulation

III.6.1. Comportement du réseau en présence de solvant

Quand un polymère réticulé est plongé dans un liquide, qui en l'absence de réticulation du dernier serait un solvant, il forme un gel qui se gorge de solvant jusqu'à ce que la pression du solvant soit égale aux forces élastiques du réseau réticulé [16]. Ce phénomène, bien connu, permet de déceler les changements de structure d'un réseau réticulé par définition insoluble. La quantité de solvant absorbé par l'échantillon est inversement proportionnelle à sa densité de réticulation. La figure III.18. présente les résultats obtenus sur un de mes échantillons de composition PMMA/MMA//TEGDMA (30/70//40).

La réticulation apparaît, sans surprise, être une composante proportionnelle à la concentration en TEGDMA.

III.6.2. Extraction sélective des domaines non-réticulés

Par reflux de chloroforme (à l'aide d'un appareil de Soxhlet), j'ai extrait les portions non-réticulées du système. Par non-réticulé, j'entends:

- le polymère linéaire (PMMA) introduit avant la réaction;
- les homo-polymères formés lors de la réaction;
- les monomères résiduels qui n'ont pas réagi.

Après 10 heures d'extraction, j'obtiens "l'étonnant" résultat reporté figure III.19.

Absorption de solvant par le réseau réticulé
PMMA/MMA//TEGDMA (30/70//X)

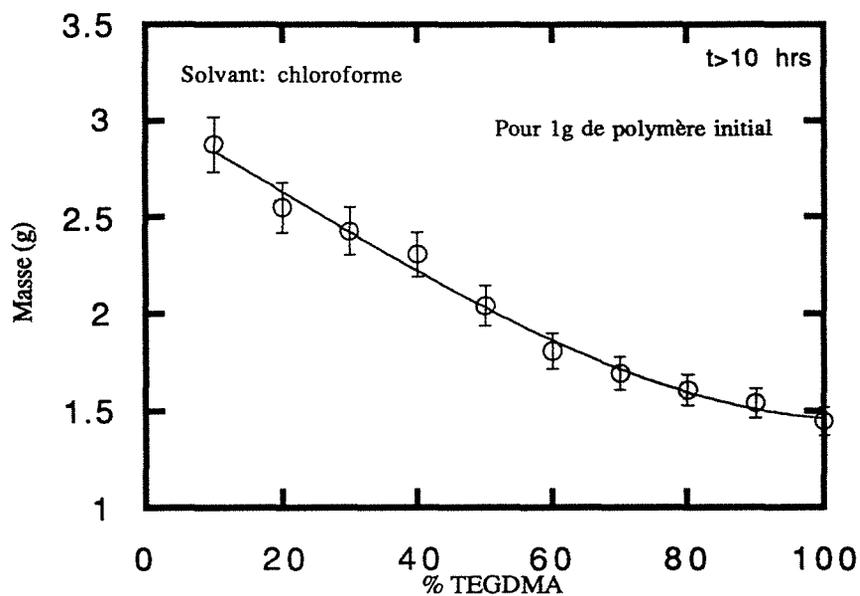


Figure III.18.

Extraction du type Soxhlet
PMMA/MMA//TEGDMA (30/70//X)

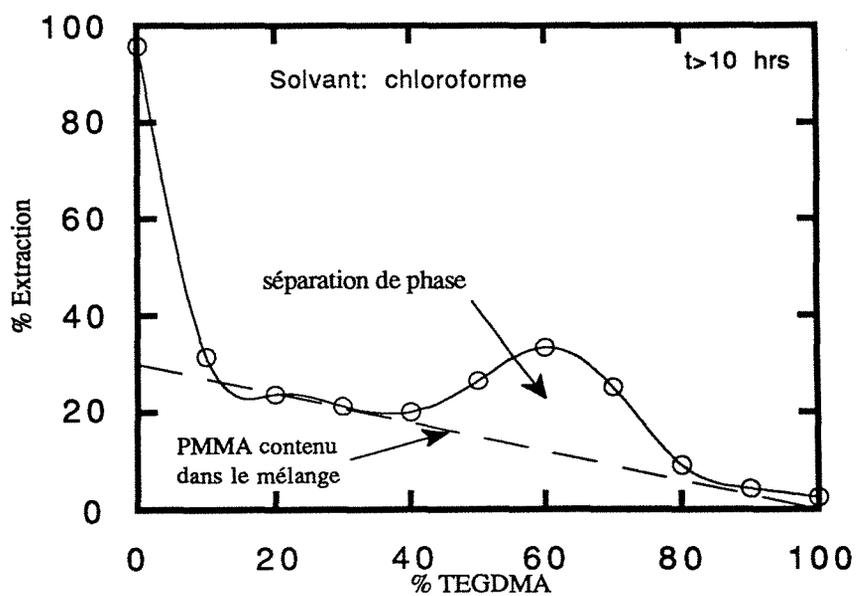


Figure III.19.

Le système manifeste une anomalie pour les concentrations en TEGDMA comprises entre 40 et 80% où l'on a extrait plus de matière que ne le prévoit la théorie. Cette déviation correspond probablement au phénomène de séparation de phase durant lequel l'homopolymérisation serait plus importante. Comme je n'ai pas trouvé ce résultat satisfaisant, j'ai refait la même expérience d'extraction avec des échantillons ne contenant pas de PMMA et évité ainsi la séparation de phase. Tous les échantillons obtenus sont transparents avant et après extraction. Les résultats sont montrés figure III.20.

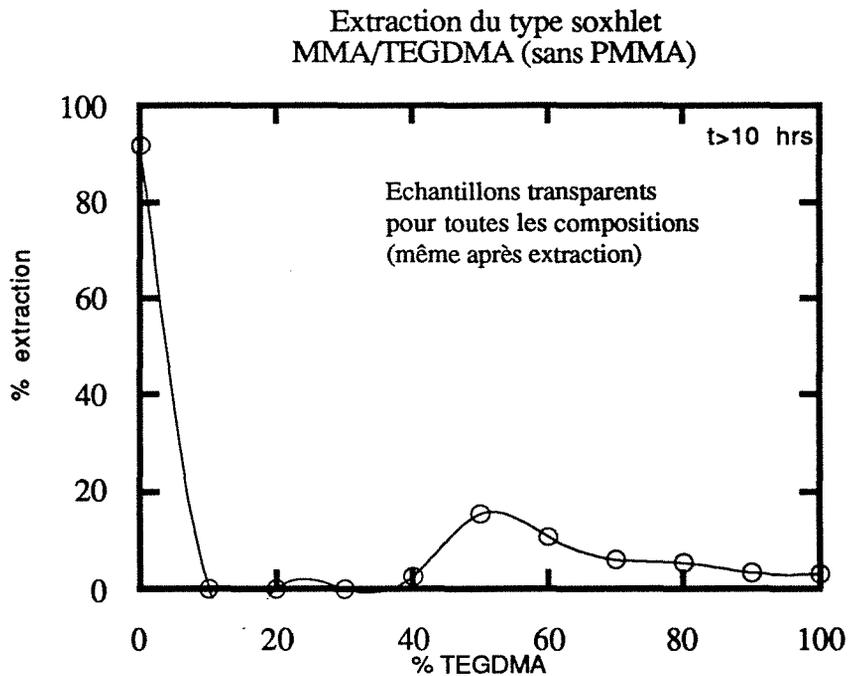


Figure III.20.

La déviation observée précédemment est de nouveau présente. Dans ce cas bien précis, la séparation de phase n'est pas apparente, mais rien n'empêche sa présence au niveau moléculaire sans influence sur l'apparence des échantillons qui apparaissent optiquement homogènes. Ce genre de phénomène a été analysé dans la littérature et apparaît être assez commun pour les polymères contenant de denses réseaux de réticulation. On se référera à ma thèse de master pour plus de détails sur ce phénomène important [3].

En conclusion, une séparation de phase est présente lors d'une polymérisation rapide que cela soit avec ou sans PMMA. Cependant, l'ajout de PMMA accentue le processus de séparation en concentrant par son affinité préférentielle un monomère (ici MMA) en poches ou domaines bien précis créant ainsi l'aspect translucide observé. Lorsque la quantité est suffisante et la température adéquate, ces poches de liquide monomère ont tendance à former des cavités sous la double force de nucléation et cavitation.

III.7. Etude du mécanisme de nucléation par photopolymérisation

Cette dernière série d'expériences a été réalisée afin de confirmer que le monomère qui n'a pas encore réagi lors de la polymérisation est effectivement responsable de la formation des cavités par nucléation.

En photopolymérisation, l'amorçage est déclenché par une lumière U.V. J'ai pris soin d'étudier des systèmes suffisamment petits pour qu'ils puissent être considérés comme isothermes lors de la réaction. La photopolymérisation a non seulement l'avantage d'être facilement contrôlée spatialement et temporellement mais aussi l'avantage de pouvoir être utilisable à n'importe quelle température. L'idée sous-jacente est d'utiliser la photopolymérisation afin d'étudier le comportement des systèmes près du point d'ébullition du monomère. A cette fin, j'ai mesuré la densité des polymères obtenus après irradiation U.V. à différentes températures.

La camphorquinone¹⁵, efficace pour les longueurs d'onde comprises entre 300 et 400 nm, a été choisie comme photo-amorceur (en association avec une amine¹⁶).

Les résultats (cf. figure III.21.) montrent très nettement que la nucléation du monomère est seule responsable de la diminution du retrait. Le fait que le changement brusque de densité se fasse légèrement avant le point d'ébullition de MMA est en faveur de la théorie des mécanismes simultanés de nucléation/cavitation proposés, mais peut aussi être le résultat d'un décalage entre la température mesurée et la température réelle de l'échantillon, car l'isothermicité n'est pas parfaite.

¹⁵ La camphorquinone (de nom scientifique 2,3-bornanédione) a un poids moléculaire de 166,22 et un point de fusion de 198-200°C [17].

¹⁶ Amine: N,N-diméthyl- p-toluidine (souvent abrégée DMPT).

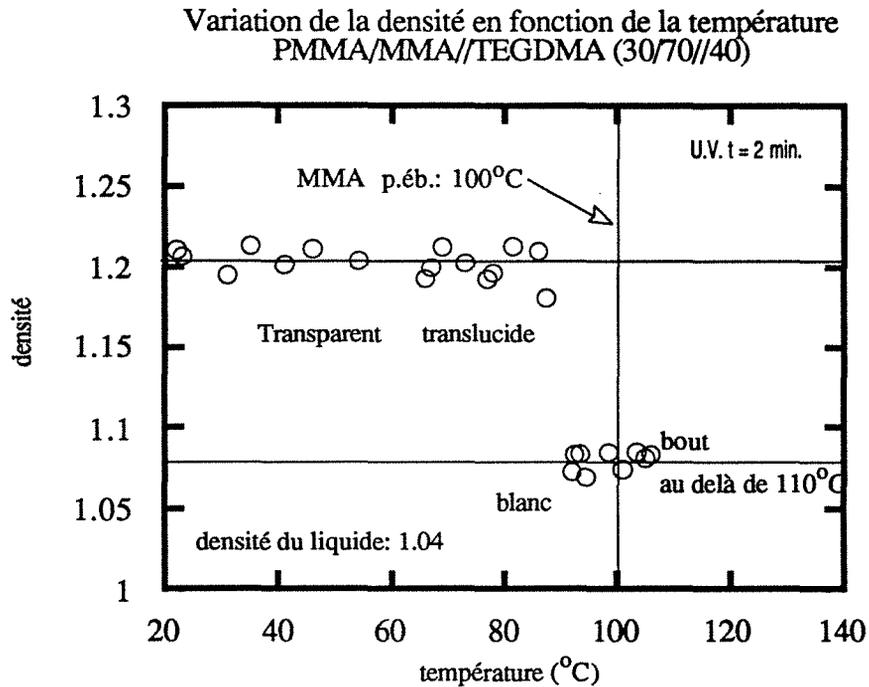


Figure III.21.

III.8. Etude d'autres systèmes similaires

Comme la compensation du retrait est due à la séparation et nucléation d'un monomère ayant un point d'ébullition assez bas, il est fort probable que ces phénomènes ne soient pas uniques. J'ai donc examiné d'autres systèmes répondant à ces critères. Tous les systèmes présentés montrent des comportements similaires; au cours d'une polymérisation rapide, ils développent une séparation de phase, changent en apparence de translucide à blanc opaque et montrent une très nette réduction du retrait.

III.8.1. Systèmes à base de styrène

III.8.1.1. PS/STYRENE//EGDMA

Ce système est composé de polystyrène (PS), styrène¹⁷ et diméthylacrylate d'éthylèneglycol¹⁸ (EGDMA), une structure analogue au système étudié précédemment. Comme je l'ai souligné au début de ce chapitre, ce système présente un comportement très particulier de séparation de phase conduisant à un copolymère composé de billes collées les unes aux autres. Son expansion est assez irrégulière comme le montre la figure III.22. L'étude à l'aide du microscope électronique révèle des cavités larges et nombreuses (cf. figures III.23. et III.24.). Les billes composant ce polymère ont un diamètre, uniquement gouverné par la composition, d'une étonnante régularité. Leur formation qui peut être expliquée à l'aide de diagrammes de phases ne sera pas développée ici, la formation des billes ne faisant pas partie du mécanisme du retrait. Une étude complète de ces mécanismes est donnée dans ma thèse de master [3].

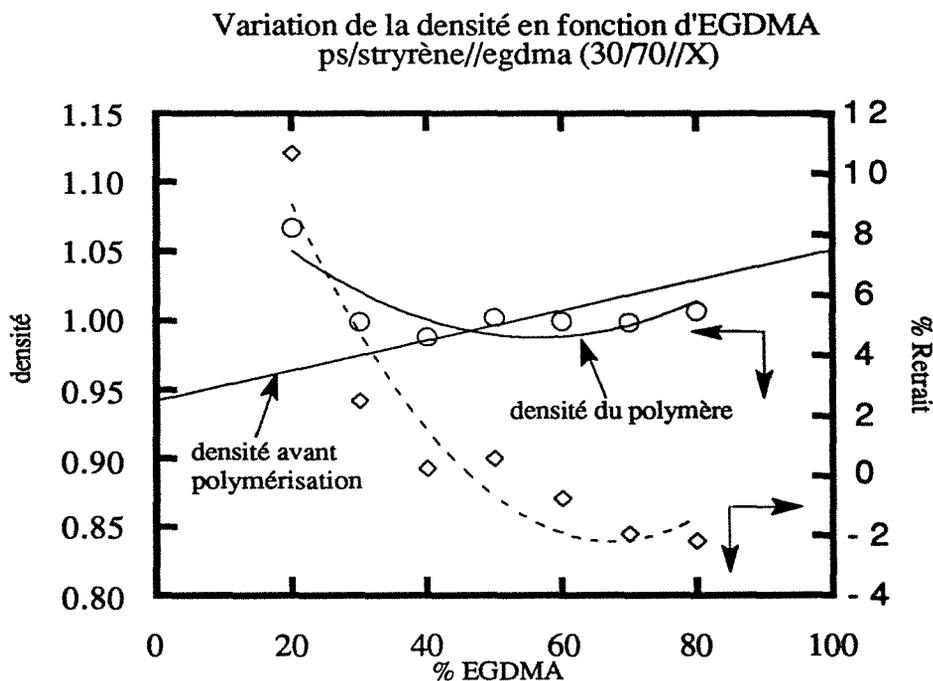


Figure III.22.

¹⁷ Styrène: poids moléculaire 104,15, point de fusion - 31°C, point d'ébullition 145-146°C, d = 0.909. Distribué par Aldrich [17].

¹⁸ EGDMA est distribué sous le nom commercial Sartomer 206. Une complète description des propriétés physiques et chimiques est donnée dans le catalogue de la compagnie Sartomer® [2].

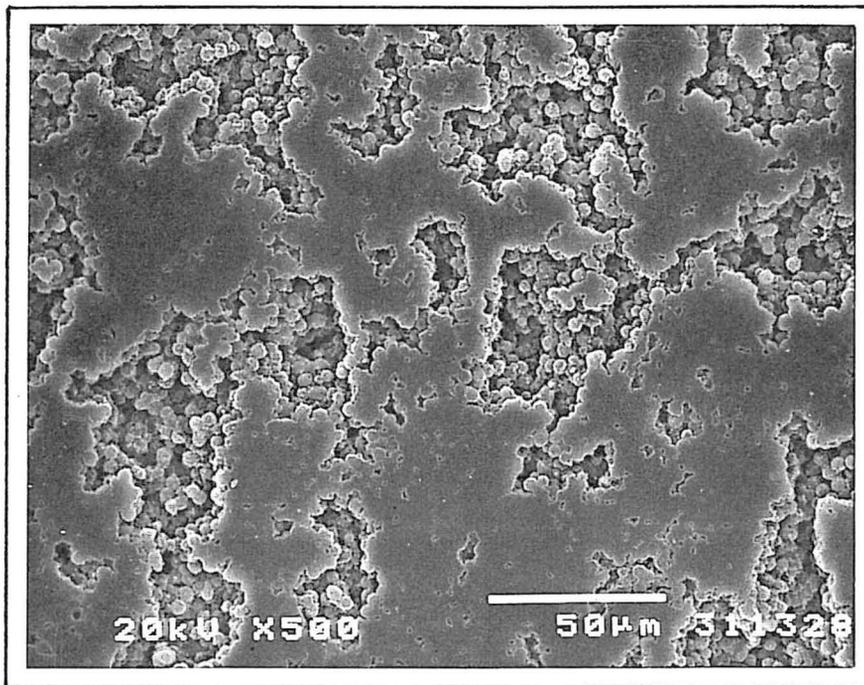


Fig. III.23. Surface polie

PS/Sty//EGDMA (30/70//50%)

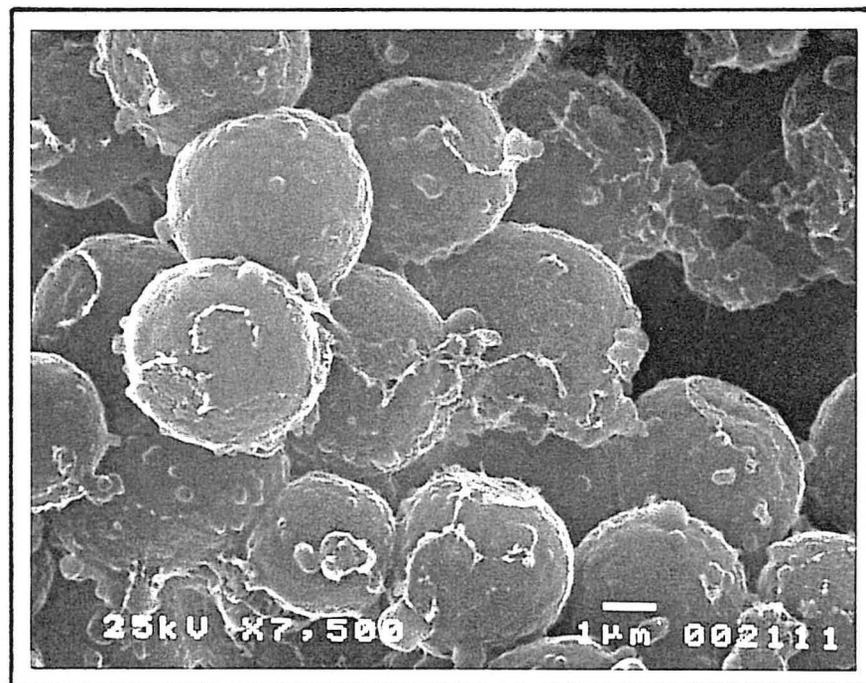


Fig. III.24. Vue à l'intérieur d'une cavité $\varnothing_{\text{billes}} = 3,6 \mu\text{m}$
Composition identique.

III.8.1.2. PMMA/STYRENE//EGDMA

Ce système hybride explore les interactions entre PMMA et styrène, notamment au niveau des problèmes de compatibilité, afin de déterminer si l'affinité du polymère PMMA envers le monomère a une influence marquée sur l'aspect final. Deux compositions différentes ont été étudiées:

- PMMA/STYRENE//EGDMA (30/70//X)

La figure III.25. montre un aspect très régulier qui est caractéristique de la formation de petites cavités. Un retrait nul n'est cependant pas atteint. Le PMMA semble avoir peu d'affinité pour le monomère styrène. Les figures III.26. et III.27. montrent des cavités de tailles de l'ordre du micromètre.

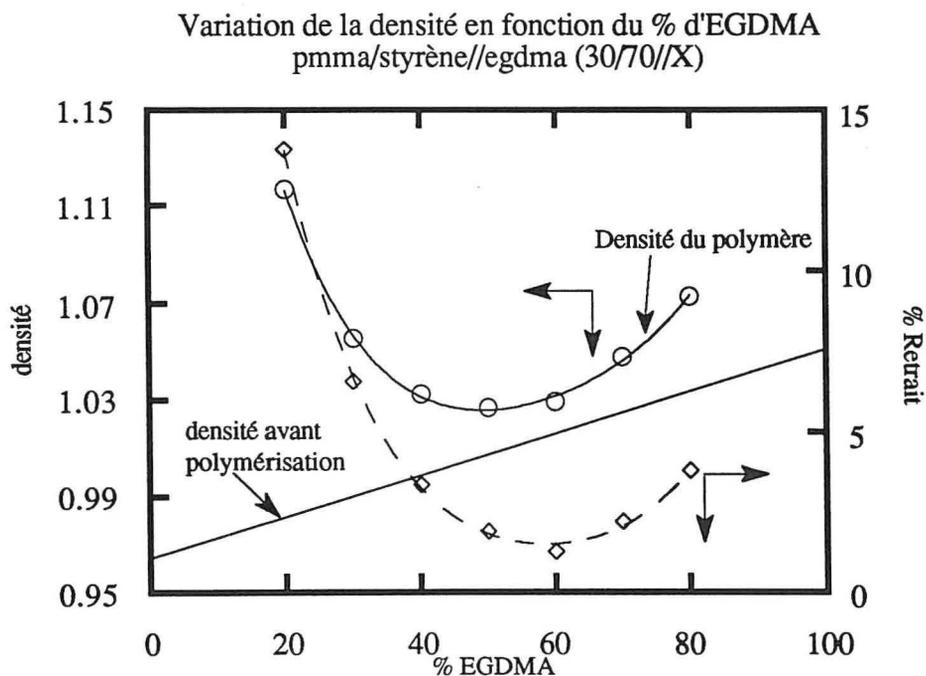


Figure III.25

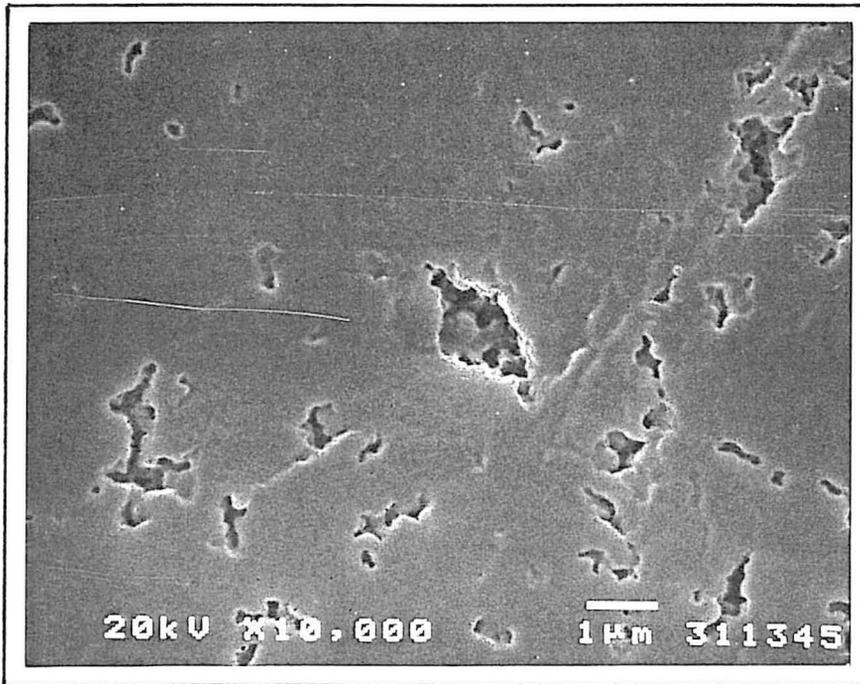


Fig. III.26. Surface polie
PMMA/Sty/EGDMA (30/70//50%)

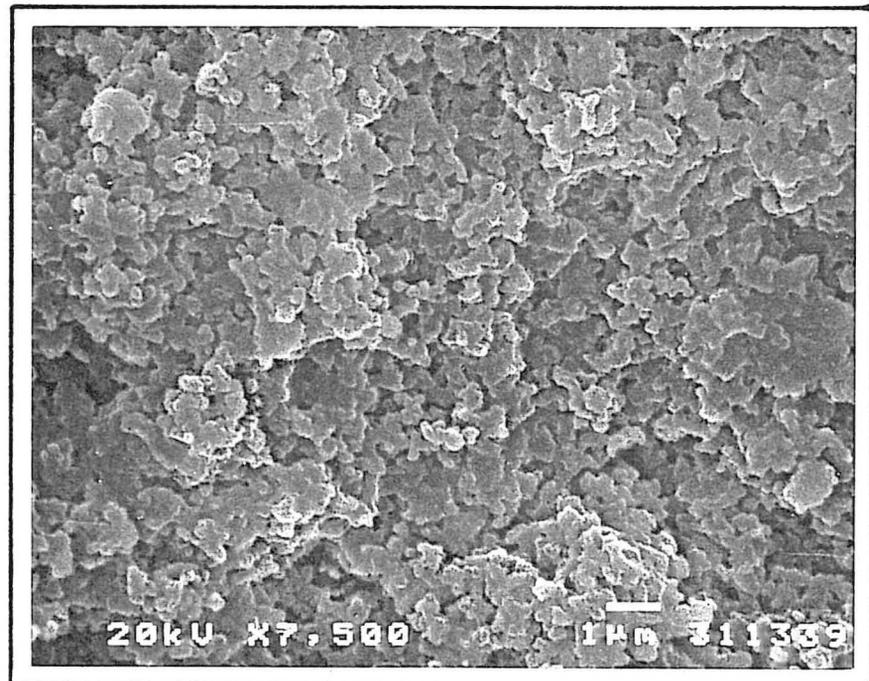


Fig. III.27. Surface de fracture
Composition identique

• PMMA/STYRENE//EGDMA (50/50//X)

Ce système quasi-identique en composition au précédent ne diffère que par sa proportion en PMMA/STYRENE qui est de 50/50. Les changements observés au niveau de la structure sont importants. La formation de larges cavités rend le système très irrégulier. Malgré ces cavités, le système compense difficilement son retrait comme on peut le voir sur la figure III.28. Les photographies (cf. figures III.29. et III.30.) montrent des cavités très irrégulières de plus de 10 voire même 15 μm . Comme on peut le constater, la quantité de PMMA introduite est un paramètre essentiel qui, augmenté en excès, perturbe de façon notable l'équilibre du système.

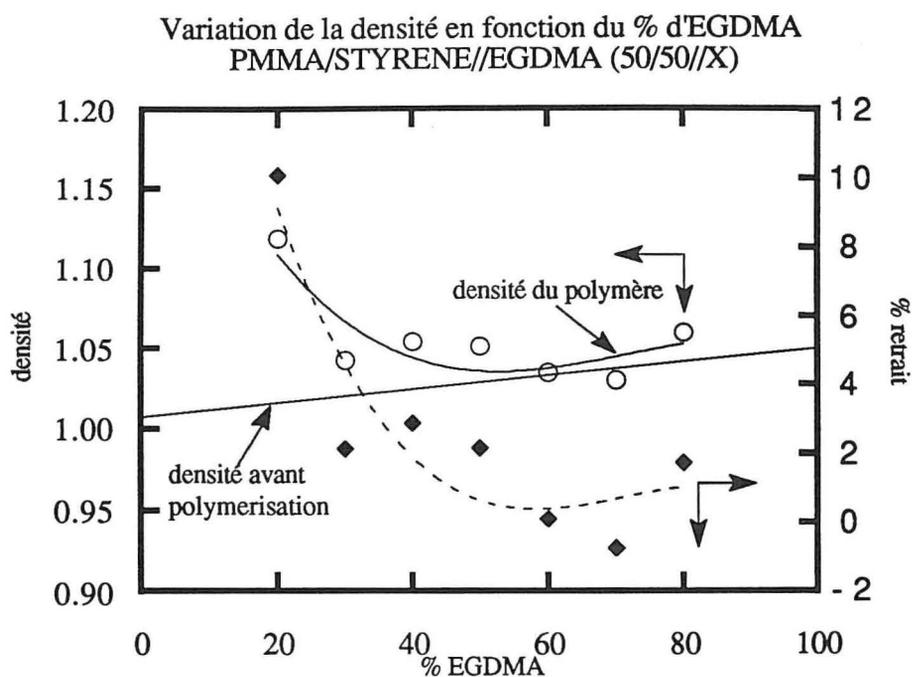


Figure III.28.

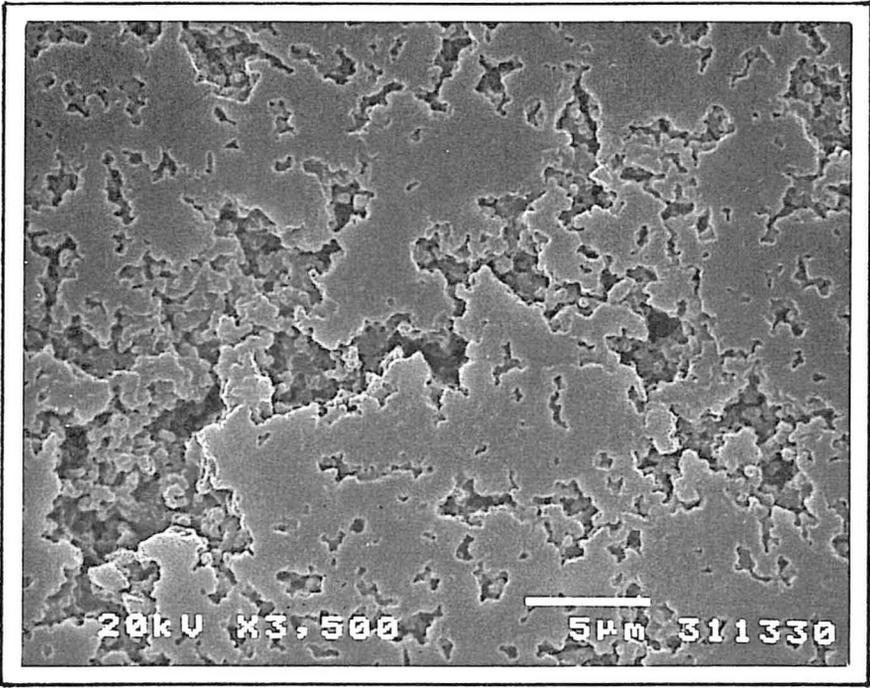


Fig. III.29. Surface polie
PMMA/Sty//EGDMA (50/50//50%)

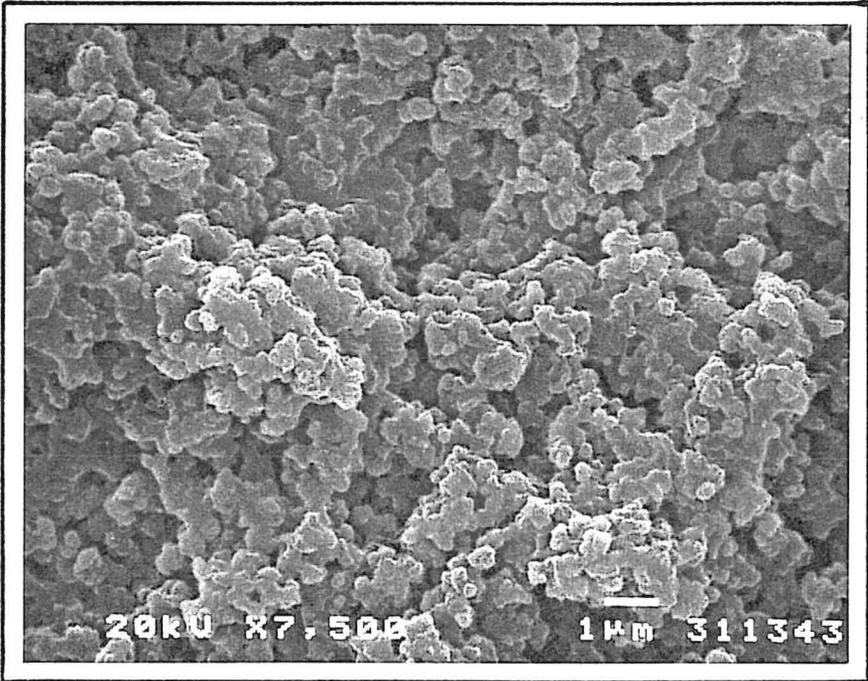


Fig. III.30. Surface de fracture
Composition identique

III.8.2. Système à base d'acrylonitrile

Ce système a été développé afin d'examiner la possibilité d'utilisation de systèmes comportant de multiples monomères, notamment l'acrylonitrile (AN) qui a un point d'ébullition relativement bas (p. d'éb. AN: 80°C). L'acrylonitrile est ici le monomère qui provoque l'expansion. Le système décrit figure III.31. ne compense que partiellement son retrait.

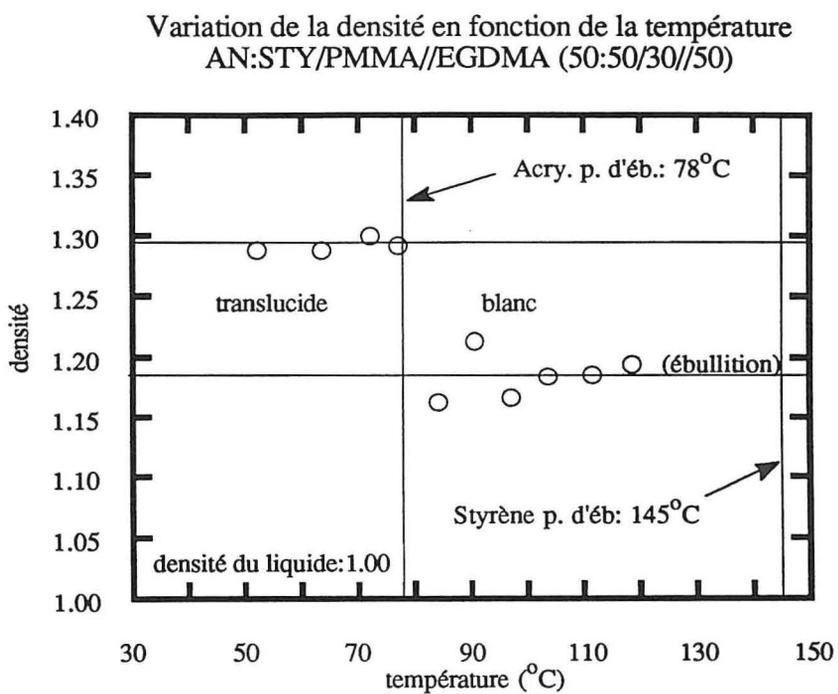


Figure III.31.

III.9. Conclusion

Le potentiel:

Les résultats de ces travaux montrent que le retrait de certains systèmes initialement monophasiques peut être mécaniquement compensé par une séparation de phase accompagnée d'un phénomène de nucléation/cavitation développé in situ. L'utilisation de tels systèmes impose l'utilisation d'une source de chaleur quelle que soit la méthode d'amorçage de polymérisation choisie (thermique ou photochimique).

L'utilisation de ces résines en stéréolithographie semble potentiellement possible. Leur caractéristique monophasique initiale est un net avantage sur les systèmes bi-phasiques.

Le système:

Pour présenter une compensation du retrait, la résine doit (au moins) contenir les composés suivants:

1. un monomère polyfonctionnel, capable de polymériser rapidement par amorçage du type radicaux libres.
2. un monomère difonctionnel possédant un point d'ébullition relativement bas polymérisant moins rapidement que le monomère polyfonctionnel.
3. un polymère thermoplastique soluble dans le monomère difonctionnel.

La polymérisation:

1. Si la polymérisation est lente, le système reste monophasique et développe un retrait normal. Le copolymère résultant apparaît transparent.
2. Si la polymérisation est rapide, le système développe une importante exothermicité conduisant à une séparation de phase, souvent visualisée par un système translucide, suivie d'une réduction du retrait, voire d'une expansion. Après expansion, le copolymère final apparaît blanc opaque.

Les mécanismes:

1. La polymérisation rapide du monomère polyfonctionnel conduit à un réseau réticulé qui a tendance à expulser, par réduction de l'entropie de formation, le monomère difonctionnel et provoquer la formation de deux phases distinctes.
2. La séparation de phase est très largement amplifiée par la présence d'un polymère qui a une affinité plus grande pour le monomère difonctionnel que pour le monomère polyfonctionnel. Ceci conduit à une concentration du monomère difonctionnel dans les zones riches en polymère. Ces zones sont bien localisées et souvent visibles (l'échantillon apparaît à ce stade translucide).
3. Dès que le domaine réticulé forme une phase continue, il exerce lors de sa polymérisation une force hydrostatique négative, qui combinée à une exothermicité importante, provoque simultanément une nucléation et une cavitation du monomère difonctionnel encore non-polymérisé, créant des cavités dans l'ensemble des domaines séparés du copolymère.
4. Lors du refroidissement, ces cavités sont comprimées mais non supprimées et permettent (pour certaines compositions spécifiques) la compensation totale du retrait volumique.

Références bibliographiques

- [1] V. A. Pattison, R. R. Hindersinn and W. T. Schwartz. Mechanism of Low-Profile Behavior in Single Phase Unsaturated Polyester Systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, (1975), 3045-3050.
- [2] Sartomer. Monomer/Oligomer and Photoinitiator, Product Line, Performance Properties, Physical properties, and Chemical Properties, Sartomer Company, Exton, PA, (1990).
- [3] C. Becker. Cure Shrinkage Control in Polymerization of Multicomponent Resin Systems with Phase Separation, Rice University, Houston. Master Thesis, (1993).
- [4] A. E. Nicholson and R. G. W. Norrish. Polymerization of Styrene at High Pressures Using the Sector Technique. *Disc. Faraday Soc.*, **22**, (1956), 104.
- [5] A. E. Nicholson and R. G. W. Norrish. The Decomposition of Benzoyl Peroxide in Solution at High Pressures. *Disc. Faraday Soc.*, **22**, (1956), 97.
- [6] C. Walling. The Effect of High Pressure on the Individual Steps of Free-Radical Polymerization. *J. Polym. Sci.*, **48**, (1960), 335-341.
- [7] D.-S. Lee and C. D. Han. The Effect of the Pressure on the Curing Behavior of Unsaturated Polyester Resins. *Polym. Composites*, **8**(3), (1987), 133-140.
- [8] R. L. Klueh. Bubbles in Solids, *Sci. & Techn.*, (Oct.1969), 5-13.
- [9] R. S. Barnes and D. J. Mazey. The Migration and Coalescence of Inert Gas Bubbles in Metals. *Proc. Roy. Soc. A*, **275**, (1963), 47-57.

- [10] Polymer Handbook. 2nd Edition. J. Brandrup and E. H. Immergut, New York, Wiley-Interscience Publication, (1975), III 221.
- [11] C. B. Willingham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco and F. D. Rossini. J. Res. Natl. Bur. Stand., **35**, (1945), 219.
- [12] S. Water. Vapor Pressures of Methyl Methacrylate and Styrene. J. Polym. Sci., **9**(5), (1952), 417-422.
- [13] T. Boublík, V. Fried and E. Hála. The Vapour Pressures of Pure Substances. Selected Values of the Temperatures Dependence of the Vapour Pressures of Some Pure Substances in the Normal and Low Pressure Region., Elsevier, Amsterdam, Physical Sciences Data 17, (1984).
- [14] C. B. Bucknall, I. K. Partridge and M. J. Phillips. Mechanism of Shrinkage Control in Polyester Resins Containing Low-Profile Additives. Polymer, **32**(4), (1991), 636-640.
- [15] M. Blander and J. L. Katz. Bubble Nucleation in Liquids. AIChE J., **21**(5), (Sept. 1975), 833-848.
- [16] H. R. Allcock and F. W. Lampe. Contemporary Polymer Chemistry, Second Edition, Prentice Hall, New Jersey, (1990), 5-6.
- [17] Aldrich. Catalog Handbook of Fine Chemicals, Milwaukee, (1992-1993).

IV. La réduction du retrait induite par reconfiguration moléculaire

IV.1. Introduction

Parmi l'ensemble des molécules permettant la réduction du retrait, une seule famille de molécules (bien que son utilisation ne se soit jamais généralisée) semble avoir attiré l'attention des chercheurs et cela depuis une vingtaine d'années; il s'agit de la famille des spiro-ortho-carbonates (cf. chapitre II.). L'expansion obtenue lors de l'utilisation de ces molécules en conjonction avec une résine acrylique ou une résine époxyde provient autant du changement de phase (disparition de la forme cristalline) que de l'ouverture simultanée de ses cycles. Les minces résultats obtenus durant ces vingt années indiquent, cependant, que la solution ne se trouve peut être pas parmi ces molécules. J'ai donc opté pour l'aspect innovateur et cherché de nouvelles orientations. Comme on le verra tout au long de ce chapitre, les idées pourtant simples d'ouverture de cycles (qui correspondent à une reconfiguration de la molécule) et de changement de volume par changement de phase sont des solutions jonchées d'obstacles conduisant à des situations techniquement inextricables lorsqu'on les veut pratiques. Par définition, le retrait est inhérent à la polymérisation autant que la gravité l'est à la masse, et cela n'est pas quelque chose dont on se sépare ou que l'on compense facilement.

Je n'ai pas cherché à réaliser des expériences utilisant les spiro-ortho-carbonates (bien que cela soit de quelque intérêt dans le cas particulier de la stéréolithographie pour le procédé développé au chapitre V.), mais je me suis plutôt orienté vers la recherche hasardeuse de nouvelles molécules, ainsi que vers le développement et l'utilisation de concepts entièrement nouveaux.

IV.2. Les problèmes liés à l'ouverture et à la polymérisation de cycles

IV.2.1. Rappel sur les bicycliques et spiro-ortho-esters

L'étude de la polymérisation des bicycliques et des spiro-ortho-esters a pris de l'importance vers la fin des années 1970 à cause du retrait nul et même parfois de l'expansion qui accompagne leur polymérisation; deux exemples de réactions et leurs variations en volume sont présentés figure IV.1. Ce phénomène, qui est le résultat de la compensation par destruction de deux liaisons de covalence pour chaque nouvelle liaison

formée en plus du changement de phase, a été utilisé pour l'élaboration de systèmes présentant un retrait nul [1, 2].

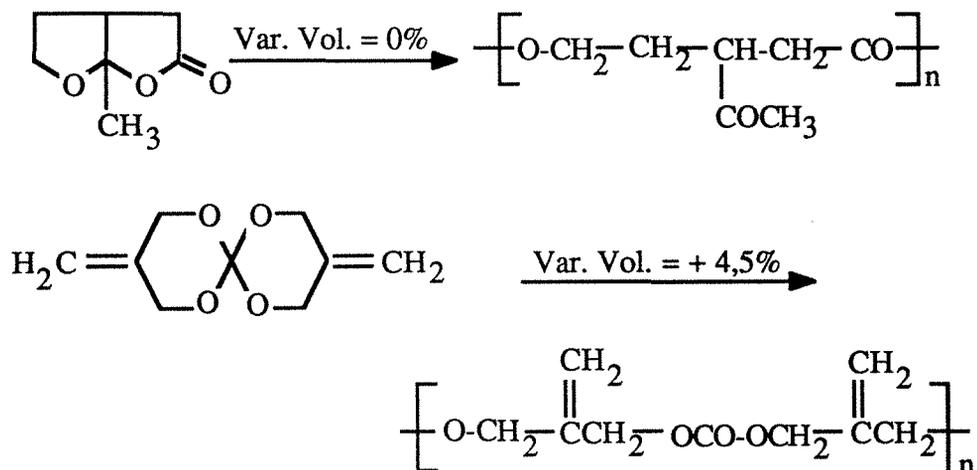


Figure IV.1.

Je rappelle que les homopolymères obtenus ne sont pas directement utilisables, seule une combinaison de l'ordre de 20% de ces derniers avec un autre polymère (époxy ou acrylate) permet de garantir les indispensables propriétés mécaniques pour une application pratique.

On notera que les articles génériques [3, 4] reportant brièvement ce type de réaction ne mentionnent pas ou n'insistent pas assez sur le fait que la variation de volume n'est pas uniquement due à l'ouverture des cycles mais aussi, et en grande partie, au changement de phase (de cristalline à amorphe).

Bailey avait pourtant largement insisté sur ce point indiquant clairement à l'aide de graphes et dans le texte [5], je cite: "Il est évident d'après ces données [du graphe, cf. figure IV.2.] que l'importante expansion en volume qui se déroule en dessous du point de fusion [du monomère] implique non seulement un changement de volume dû à l'ouverture simultanée des deux cycles, mais aussi un changement de volume de 3 à 6% dû au passage du monomère cristallin à un monomère liquide."

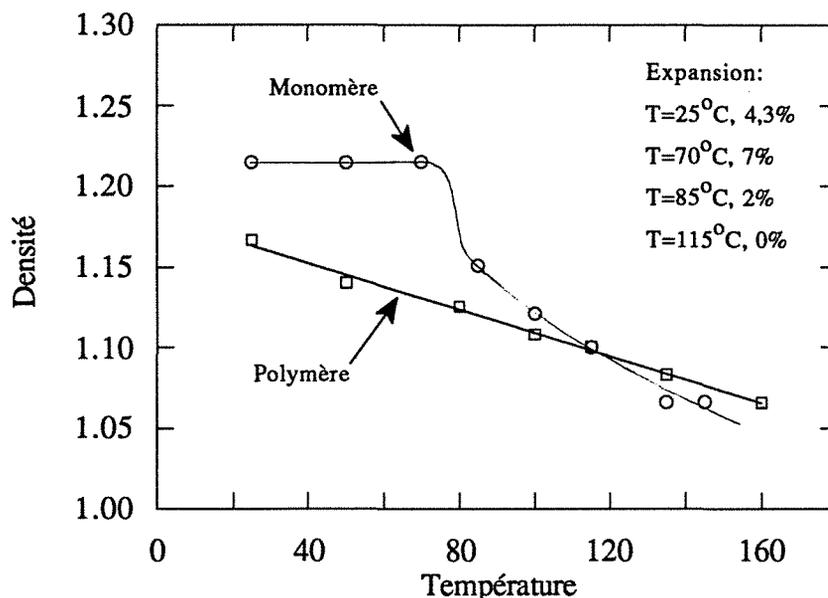


Figure IV.2. Densité du monomère spiro-ortho-carbonate et du polyoxycarbonate correspondant en fonction de la température (d'après Bailey [5]).

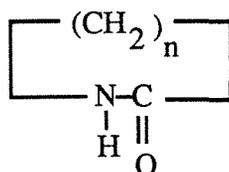
Il semble que beaucoup de groupes de recherche aient oublié, en se penchant sur l'attrait mécanique d'ouverture de cycles, l'aspect cristallin du monomère dans leurs études. Ceci explique peut être pourquoi les résultats obtenus pour l'unique mécanisme d'ouverture de cycles sont si décevants.

IV.2.2. Les composés macro-cycliques

L'ouverture de cycles larges ou macro-cycles devrait permettre de s'affranchir de la synthèse difficile des composés bicycliques. Cette approche est fondée sur l'observation du retrait qui accompagne l'ouverture de cycles lors de la polymérisation et qui montre une diminution significative lorsque la taille des cycles augmente [5]. Par exemple, la polymérisation de caprolactame¹ (un cycle composé de 7 membres) en

¹ Caprolactame est le nom utilisé dans l'industrie pour l'héxahydro-2H-azépin-2-one, l'héxanolactame, l'acide lactame 6-aminohéxanoïque ou encore l'acide lactame aminocaproïque [6]. Point de fusion: 70-72°C [7], 69,2°C [8]).

polyamide 6 développe 12%² de retrait, tandis que la polymérisation de lauro lactame³ (un cycle composé de 13 membres) en polyamide 12 développe seulement 3% de retrait⁴. Les deux exemples de lactames sont reportés figures IV.3.



Caprolactame (n=5)

Lauro lactame (n=11)

Figure IV.3.

La comparaison est cependant entachée de l'erreur due à la perte de cristallinité du caprolactame pour le nylon 6 et du lauro lactame pour le nylon 12. Si l'on retire la différence de densité due à la cristallinité des monomères, on obtient un retrait de l'ordre de 9,7% pour nylon 6 et de l'ordre de 5,4% pour le nylon 12 (voir table IV.4.). Ce retrait calculé est maintenant uniquement dû, aux incertitudes de mesures ainsi qu'aux problèmes de dilatations près, à la disparition des liaisons de Van Der Waals lors de la polymérisation.

On notera que le fait de doubler la taille du cycle diminue exactement de moitié le retrait. Ceci n'est vrai que parce que la densité des nylons du type AB varie proportionnellement à la concentration en groupe amide dans la chaîne. Ceci n'est pas vrai avec les nylons du type AABB dont la densité évolue en dents de scie en fonction du nombre de groupes amides présents dans la chaîne [10].

² Si l'on considère une cristallinité de 0% (d=1,095) pour le nylon-6, le retrait serait de 8%. 100% de cristallinité (d=1,23) conduit à un retrait de 21% (valeur extrapolée), un nylon-6 "normal" ayant une cristallinité moyenne d'environ 20% (d=1,12-1,15 [9, 10]) aura un retrait de l'ordre de 10-13%.

³ Le lauro lactame est connu sous le nom chimique 2-azacyclododécane ou encore cyclododécane isooxime. Son point de fusion est de 151,8°C [11] et son poids moléculaire de 197,32 [7].

⁴ La densité typique du nylon-12 est 1,02 [12].

Table IV.4.

Nom	Température (°C)	Densité	Polymère correspondant (°C)	Densité	
Caprolactame	20	1,091± 0,014	Nylon 6	80	1,1225 [13]
	77	1,02 [14, 15]		160	1,077 [10, 13]
	80	1,0135 [8]			
	100	0,9983 [8]			
	120	0,9829 [8]			
Lauro lactame	20	0,972± 0,053	Nylon 12	20	1,02 [12]
	160	0,90 [11]		160	0,9486 [10]

Les densités de caprolactame et du nylon 6 sont représentées lors de la polymérisation, figure IV.5. Cet exemple montre également l'évolution typique de la densité en fonction de la température.

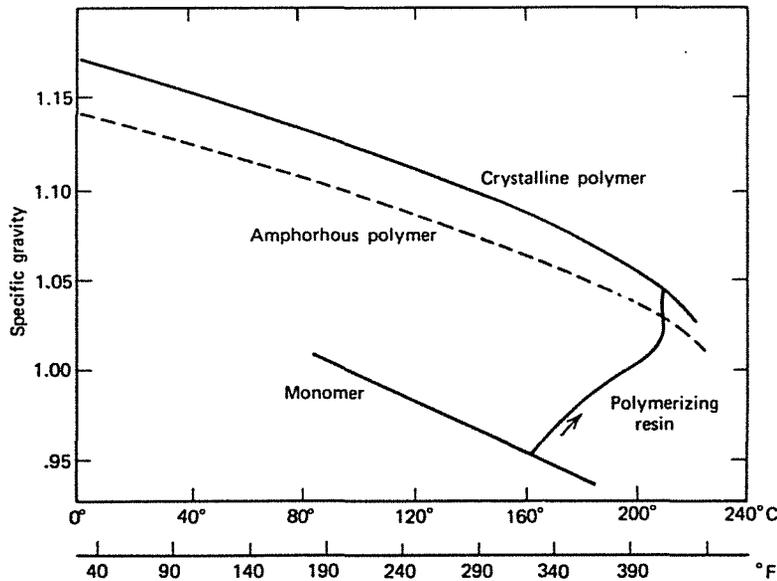


Figure IV.5. Densité du monomère caprolactame et du polymère correspondant en fonction de la température, d'après Carlyon [13].

J'ai donc pensé à rechercher des cycles de préférence de grande à très grande taille ayant le potentiel de polymériser. Certaines limitations existent notamment au niveau de la taille des cycles. Il est bien connu par exemple que la polymérisation par ouverture de cycles de tout type est thermodynamiquement favorable pour 3, 4 et 8 membres et les cycles de taille supérieure [16]. Pour les cycles comportant 5, 6 et 7 membres, la réaction est généralement thermodynamiquement défavorable [17].

La polymérisation de macro-cycles a de plus le désavantage de se faire principalement par un mécanisme d'expansion (des cycles) qui dans la majorité des cas conduit à des oligomères, plus souvent qu'à des polymères, aux propriétés mécaniques faibles et de consistance proche des cires [18, 19]. J'ai donc recherché des composés dont l'ouverture des cycles se fait par différents mécanismes; ce qui revient à dire l'étude des cycles sous contraintes. Je décrirai enfin les polycyanates ainsi que l'étonnante polymérisation des caténanes.

IV.2.3. Les monomères ayant des cycles sous contraintes

Les contraintes engendrées sur les cycles d'une même molécule peuvent par leur relaxation lors de la polymérisation entraîner d'importantes reconfigurations géométriques. Il serait intéressant d'étudier les variations volumiques (stéréochimie) imposées par de telles variations et leur impact sur le retrait final. Je décris ci-dessous trois exemples de polymérisation de monomères, développés dans la littérature, comportant des cycles sous contraintes. Aucune donnée concernant le retrait, à l'exception du dicyclopentadiène, n'est reportée pour les exemples décrits.

- La polymérisation par métathèse de l'ouverture du cycle de 7-Oxanorbornènes [20] a l'unique propriété de pouvoir se faire en solution aqueuse. En effet, contrairement à la règle générale qui veut que des traces d'eau empoisonnent le catalyseur, l'eau joue ici le rôle d'un co-catalyseur et accélère la cinétique de polymérisation. La réaction mentionnée est rapide, complète (>95%) et conduit à un polymère de haut poids moléculaire (>10⁶). Le volumineux groupe norbornène a ses cycles soumis à de fortes contraintes. La libération de ces contraintes lors de la polymérisation peut être un élément conduisant à une polymérisation de faible retrait. La réaction est la suivante (cf. figure IV.6.):

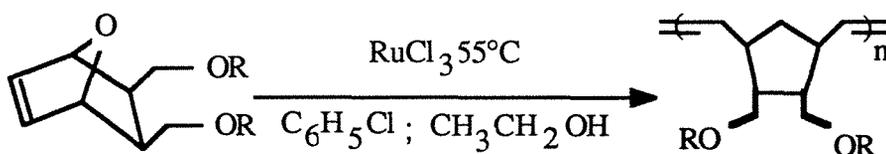


Figure IV.6.

• Le lactone 7-oxo-6,8-dioxobicyclo [3.2.1] octane⁵ comporte deux cycles⁶. L'ouverture du cycle lactone⁷ produit un homopolymère. La réaction présentée figure IV.7. ci-dessous est décrite par Brezinski et al [22]. Un dérivé 1,4-diméthyl- est également mentionné [22, 23].

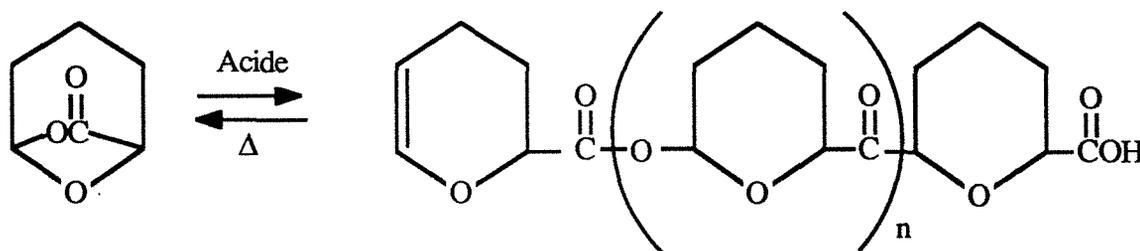


Figure IV.7.

• Le monomère dicyclopentadiène figure parmi les composés qui présentent des forces de contrainte et qui sont commercialement disponibles. Le dicyclopentadiène a une viscosité de l'ordre de 300 mPa.s. Il polymérise en polydicyclopentadiène par ouverture du cycle comportant le plus de tensions, suivi de l'ouverture d'un nombre limité de second cycles. Ces derniers ont des tensions internes plus faibles, mais celles-ci sont suffisantes pour ouvrir quelques cycles et amorcer une réticulation (cf. figure IV.8.). A cause de la très grande réactivité de ce monomère⁸, on utilise le procédé classique d'injection comportant deux parties dont l'une contient le catalyseur et l'autre le promoteur [25, 26]. Cette polymérisation présente un retrait linéaire de 1,5% [24].

⁵ Ce monomère cristallin a une température de fusion de 18-20°C et sa température d'ébullition est de 62-64°C/3mm Hg.

⁶ Un modèle Fisher-Hirshfelder de la molécule indique que les deux cycles sont approximativement à angle droit donnant un système rigide présentant sûrement des tensions internes [21].

⁷ L'ouverture du deuxième cycle peut se faire par hydrogénation en présence d'ammoniaque. Le produit obtenu est le 6-amino-2-hydroxy-héxanamine. Cette diamine est elle même facilement hydrolysée en acide-6-amino-2-hydroxy-héxanoïque [21]. Ces molécules ne sont pas des monomères.

⁸ Le monomère polymérise par métathèse en 15 s à 60°C [24].

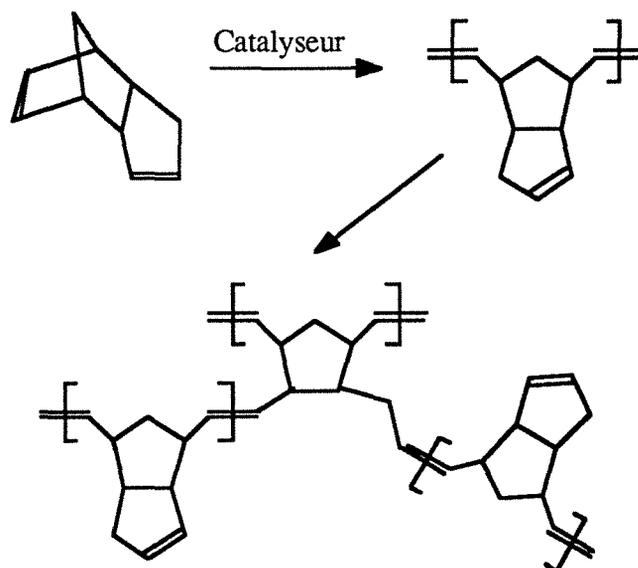


Figure IV.8. d'après Geer *et al.*[25]

IV.2.2. Une résine polycyanate sans retrait

La société Dow Chemical⁹ commercialise sous la marque Tactix[®] [27] une résine polycyanate qu'ils prétendent sans retrait. La résine est décrite comme étant sous la forme d'un semi-solide (viscosité à 70°C, 1500-3000 mPa.s) de masse volumique 1,19g/ml. La structure moléculaire est la suivante (cf. figure IV.9.):

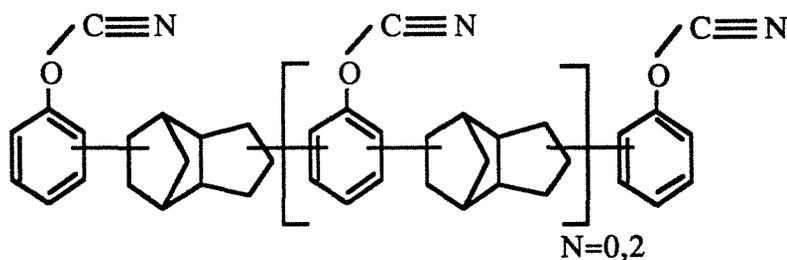


Figure IV.9. Résine Polycyanate

Aucune vérification n'a pu être effectuée, car j'ai essayé en vain d'obtenir cette résine.

⁹ The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA.

Remarque: On notera que, sur l'ensemble des molécules présentées, l'utilisation du groupe norbornène semble être prédominante pour les réactions présentant un retrait faible même, et cela est surprenant, si le groupe ne participe pas directement à la réaction. Sa structure très volumineuse a d'ailleurs déjà été utilisée avec succès sur les spiro-ortho-carbonates (cf. le DNOSC chapitre II.2.1.).

IV.2.2.1. La formation des caténanes

Le mécanisme de formation des caténanes correspond à un accrochage physique de cycles sans lien chimique. Par analogie, on peut se représenter les caténanes comme une chaîne dont les maillons sont les monomères. Ceux-ci ne sont malheureusement présents que sous la forme d'oligomères et sont généralement des produits secondaires observés lors de la polymérisation de grands cycles. Ils méritent cependant d'être mentionnés, car leur polymérisation est potentiellement intéressante. Deux mécanismes sont proposés et présentés figure IV.10.: (a) la formation par une torsion complète d'un macrocycle avant dédoublement¹⁰ ou (b) l'ouverture puis fermeture du cycle après que celui-ci se soit enfilé au travers d'un cycle déjà formé [28, 29], la deuxième solution semblant peu probable mais n'est pas à exclure.

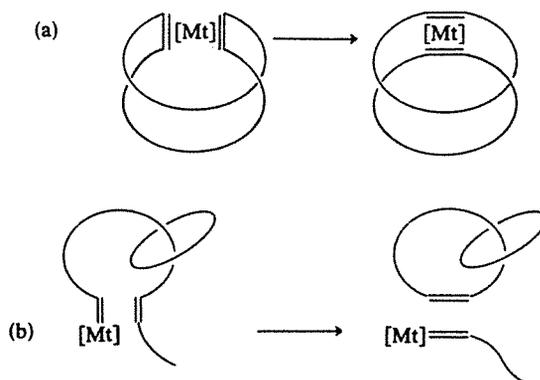


Figure IV.10. Formation de caténanes: (a) mécanisme de formation par torsion; (b) mécanisme de formation via un métal-carbène.

¹⁰ Suivant le nombre de demi-torsions (n), les résultats sont très différents: pour $n = 0$ le macrocycle se scinde en deux cyclo-oléfines, pour $n = 1$ le macrocycle est reformé, pour $n = 2$ on obtient un caténane et pour $n = 3$ on obtient un noeud [28].

Les caténanes sont des polymères présentant une réduction possible du retrait puisqu'ils apparaissent comme polymérisant "sans réaction chimique" (la taille des cycles peut néanmoins varier) et gardent donc une certaine liberté. Cela étant, un catalyseur est nécessaire et le catalyseur qui conduit à une polymérisation totale suivant ce procédé (s'il existe!) n'a pas encore été inventé.

IV.3. La dépolymérisation contrôlée des polyamides

IV.3.1. Introduction et principe

Puisqu'il semble peu probable que l'utilisation de grands cycles soit une solution simple, je me suis orienté vers l'élaboration d'un système entièrement nouveau et j'ai établi les bases d'un système unique de dépolymérisation.

Le raisonnement est des plus simples. L'expansion escomptée n'est pas produite par la dépolymérisation, le nombre de liaisons impliquées restant constant, mais par la destruction de la cristallinité du polymère. Il est en effet bien connu que lorsque des monomères non-cristallisables sont introduits, la séquence cristallisable est interrompue, l'entropie de l'état cristallin augmente, l'entropie de fusion est réduite et la fourchette de température dans laquelle une fusion partielle a lieu est élargie [30]. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas extrême où la séquence cristallisable est non seulement interrompue, mais plus encore, détruite. Ce chapitre qui définit et prouve le fondement de cette nouvelle approche correspond à une étude avancée de faisabilité.

La réaction de choix est la dépolymérisation des polyamides (nylons) en présence d'anhydrides d'acides. Cette réaction parfaitement contrôlée n'est pas une dégradation. Cette réaction provoque une fragmentation de la chaîne polymère mettant en jeu les molécules d'hydrogène et d'azote de l'amide. Les fragments qui se séparent de la chaîne polymère forment une structure plus stable sous la forme d'imide avec l'anhydride d'acide. J'ai obtenu avec succès une expansion du nylon-11 par dépolymérisation et j'ai réussi à combiner ce principe avec différents systèmes permettant de générer de nouveaux polymères.

IV.3.2. Présentation des composés chimiques

IV.3.2.1. Les polyamides

On considérera uniquement les polyamides non-substitués; il existe principalement deux classes de polyamides: le type AB (ex. polyamide 6 présenté figure IV.11.) et le type AABB (ex. polyamide 6,6 présenté figure IV.12.). Le terme chimique polyamide et le nom commercial générique Nylon (ou nylon) introduit en 1938 par la compagnie Dupont¹¹ pour ses fibres artificielles textiles représentent le même polymère. Ces termes seront employés indifféremment tout au long de ce texte.

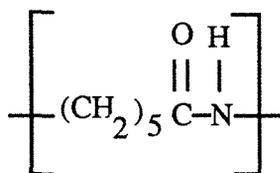


Figure IV.11. Nylon 6 (Point de fusion: 224-226°C) Type AB

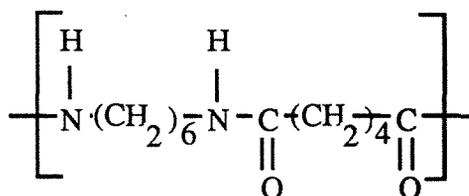


Figure IV.12. Nylon 6/6¹² (Point de fusion: 264-268°C) Type AABB

Ces deux types de nylons se distinguent principalement par une différence importante de température de fusion. Ceci s'explique par une cristallinité élevée (fortes liaisons hydrogènes) pour le type AABB par rapport au type AB. Cette différence de température de fusion peut être encore plus prononcée lorsque des structures aromatiques sont présentes.

¹¹ Les polyamides ont initialement été développés par Wallace H. Carothers.

¹² Différentes notations existent; elles sont toutes équivalentes: nylon 66, nylon 6/6, nylon 6,6, etc.

Un nylon dont le point de fusion¹³ est bas est préférable. J'ai le choix, comme le montre la figure IV.13. entre les nylons 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 13 [9]. Les nylons 8, 9, 10 et 13 n'étant principalement que des curiosités scientifiques, il me reste les nylons 11 et 12. Bien que le nylon 12 (11 groupes CH₂¹⁴, point de fusion: 174°C) ait un point de fusion inférieur au nylon 11 (10 groupes CH₂, point de fusion: 186°C), je préfère le nylon 11 qui a l'avantage d'être disponible en poudre très fine¹⁵, tous les autres nylons étant sous la forme de granulés. La poudre, plus facile à manipuler, permet d'avoir une meilleure dispersion, un meilleur contact et donc une meilleure réaction entre les composés chimiques.

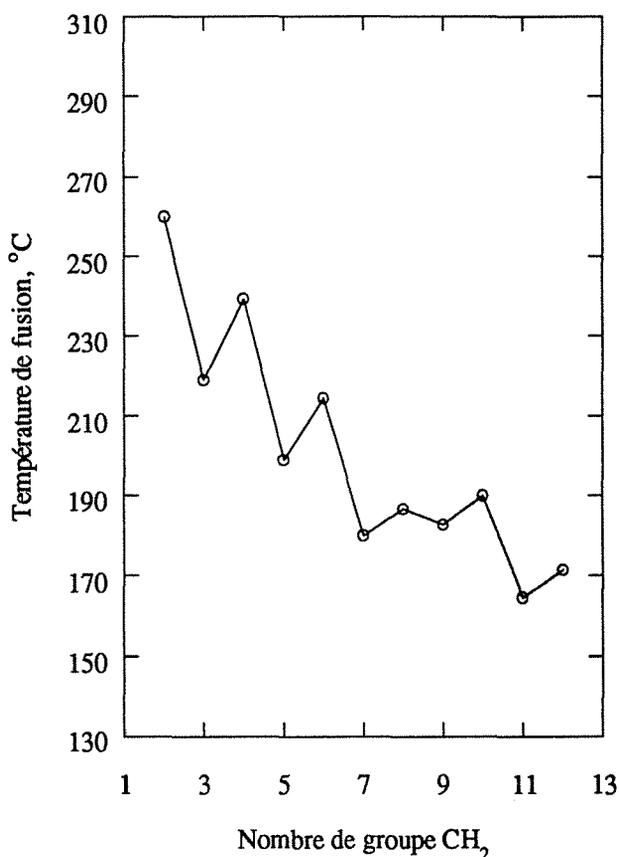


Figure IV.13. d'après [9]

¹³ Le terme fusion bien que correct et commode d'utilisation est ici impropre. Le terme ramollissement semble plus correct, car ces thermoplastiques n'ont pas un point de fusion très précis comme pourrait l'avoir un cristal, d'où le problème de définition.

¹⁴ Les polyamides contenant un nombre pair de groupes CH₂ entre les groupes amide ont un point de fusion toujours plus élevé que les polyamides ayant un nombre impair de groupe CH₂.

¹⁵ La taille des particules de nylon 11 (Elf-Atochem, French ES) en poudre varie de 10 à 75 µm et sont en moyenne de 35 µm.

IV.3.2.2. Les anhydrides d'acides

Les anhydrides d'acides internes sont le résultat de la condensation de deux groupes d'acide dicarboxylique dans une position permettant la fermeture d'un cycle de 5 atomes (ou plus rarement 6 atomes¹⁶), après élimination d'une molécule d'eau. Un exemple typique représenté par l'anhydride d'acide phtalique est donné figure IV.14.

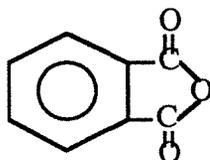


Figure IV.14. Anhydride d'acide phtalique

Les anhydrides d'acides externes sont le résultat de la condensation de deux acides carboxyliques après élimination d'une molécule d'eau. L'anhydride d'acide benzoïque représenté figure IV.15. en est un exemple typique.

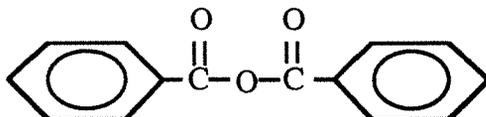


Figure IV.15. Anhydride d'acide benzoïque

Les anhydrides de diacides internes sont courants (ex. l'anhydride d'acide pyromellitique). Ils sont utilisés comme agent réticulant dans de nombreuses résines époxydes. Les poly-anhydrides sont aussi très utilisés; ils peuvent être soit du type externe (ex. les anhydrides d'acides poly-azélaïque, -adipique, -sébacique) avec un point de fusion assez bas, un poids moléculaire souvent très faible et dans bien des cas des problèmes de pureté (beaucoup de groupes carboxyliques libres), soit du type interne (tel que le copolymère éthylène/anhydride d'acide maléïque) avec une température de fusion élevée. Les combinaisons externe/interne sont plus rares et de plus souvent instables.

¹⁶ Exemples d'anhydrides d'acides comportant un cycle de 6 atomes: mono-anhydride d'acide glutarique, anhydride d'acide isatoïque (ou isatoïque de méthyle).

IV.3.3. La chimie de dépolymérisation du Nylon¹⁷

Quel que soit le mécanisme de dépolymérisation par fragmentation du nylon, ce dernier passe par la forme énol qui apparaît lorsque l'on chauffe le polymère. La forme énol ou iminol est bien connue [31] et est le résultat d'une transition tautomérique qui implique la délocalisation de la double liaison entre le carbone et l'oxygène, et sa recombinaison avec l'azote; l'hydrogène s'alliant à l'oxygène afin de conserver la parité des charges. Cette forme crée un dipôle entre le carbone et l'azote. Le mécanisme de tautomérisation a été étudié principalement lors de l'approche du mécanisme de dégradation thermique des polymères contenant le groupe amide [32, 33, 34]. La forme énol du nylon est décrite figure IV.16.

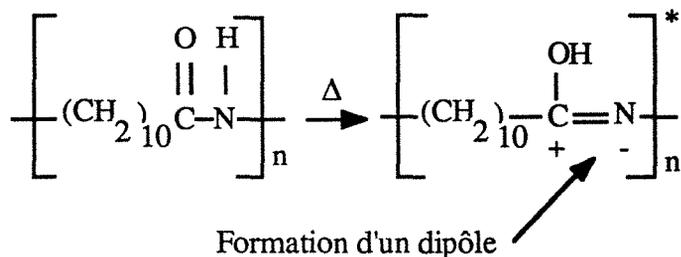
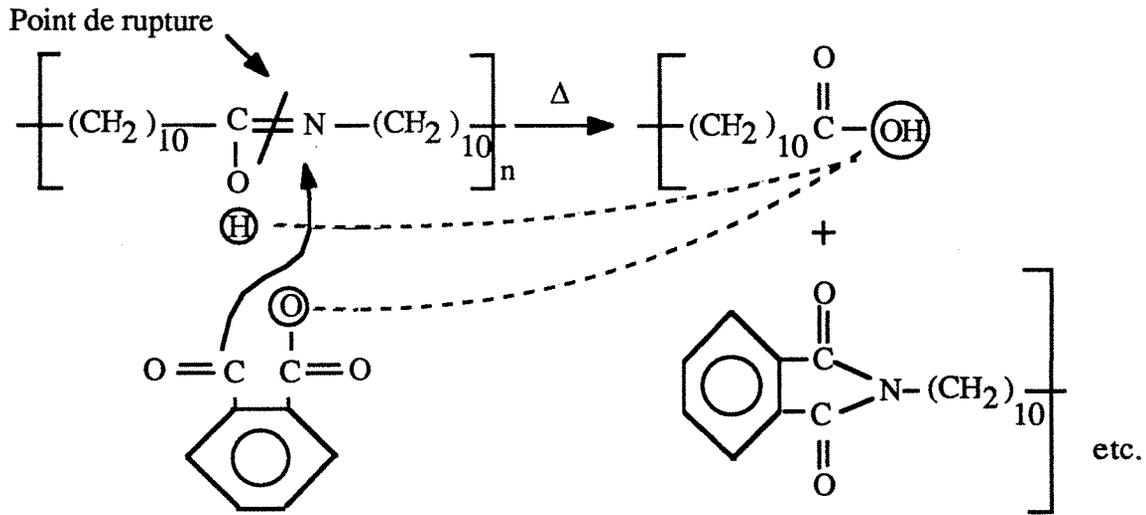


Figure IV.16. La forme énol.

Cette forme énol du nylon a malheureusement conduit à quelques accidents. En effet, la forme énol et donc la création d'un dipôle supprime (à température proche de la température de vitrification et bien avant sa fusion) le caractère isolant du nylon, rendant ce bon isolant à température ambiante, conducteur du courant électrique. On comprendra aisément tous les problèmes qui peuvent en découler. Evidemment, plus la chaîne aliphatique est courte, plus l'effet est important (les groupes amides étant plus rapprochés) et il n'est pas curieux que les premiers problèmes se soient posés avec le nylon 6,6 [35].

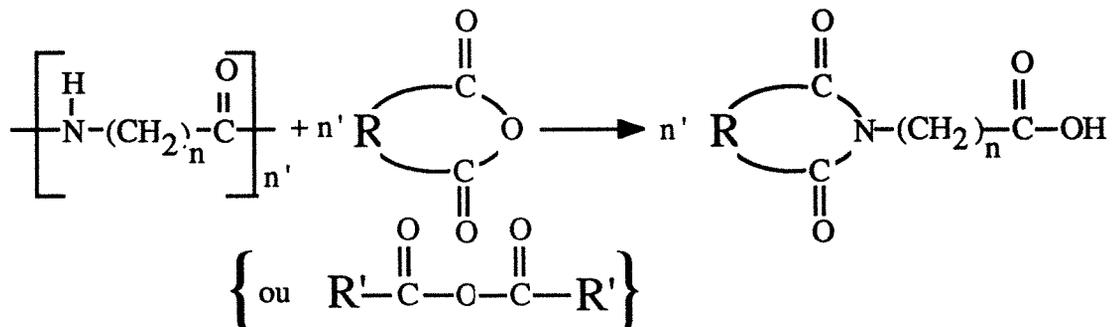
Néanmoins, dans notre cas, cette forme a l'avantage d'être une structure plus facilement attaquable par nos composés anhydrides. Le mécanisme est très probablement le suivant (cf. figure IV.17.):

¹⁷ **Remarque:** On portera une attention toute particulière aux terminologies employées dans ce chapitre concernant les différences (et souvent confusions) entre imide, amide et amine; ces terminologies désignant des composés très différents.



Le mécanisme de scission présenté ici avec l'anhydride d'acide phtalique pour raison de clarté est théoriquement possible quel que soit l'anhydride et/ou le nylon utilisé. L'anhydride d'acide phtalique par exemple ne sera pas utilisé pour les expériences quantitatives, car il a une importante tendance à sublimer lorsqu'on le chauffe (ce qui ruine la stoechiométrie).

Si l'on utilise une notation plus générale, on peut écrire la réaction globale de la façon présentée figure IV.18.:



La réaction présentée figure IV.18. n'a semble-t-il jamais été reportée telle quelle dans la littérature. Cette réaction de dépolymérisation n'est pas une dégradation. Les mécanismes de dégradation des polymères et plus particulièrement des polyamides (le plus souvent par décomposition thermique [34]) sont incontrôlés et les produits obtenus sont multiples, ce qui n'est pas le cas ici.

Des réactions d'aspect similaire ont été reportées entre les polyamides et les anhydrides d'acides. Il s'agit cependant de la description classique et connue de la formation d'un imide à partir d'un anhydride d'acide et d'une amine (groupe terminal d'une chaîne polyamide), c'est-à-dire un groupe $-NH_2$. Ces réactions, connues sous le nom "imidation", impliquent des mécanismes complètement différents de ceux présentés précédemment. Ces mécanismes sont analysés en détail dans le paragraphe suivant.

Lors d'une étude sur la compatibilité entre le nylon 6 et le polypropylène, les japonais Ide et Hasegawa [36] ont remarqué une augmentation de la dispersion entre le nylon et le polypropylène lorsque le polypropylène est modifié par des groupes anhydrides d'acides maléïques. La réaction suggérée met en jeu les amino-groupes terminant les chaînes du nylon. Cimmino *et al.* [37] ont également proposé lors d'une étude de compatibilité (adhésion interfaciale), entre le caoutchouc modifié par l'apport de groupes anhydrides d'acides maléïques et le nylon 6, une réaction mettant en jeu l'amine (cf. figure IV.19.) sans mention de réaction entre l'anhydride d'acide et l'amide. La création d'un imide est décelée par IR au dessus de 120°C .

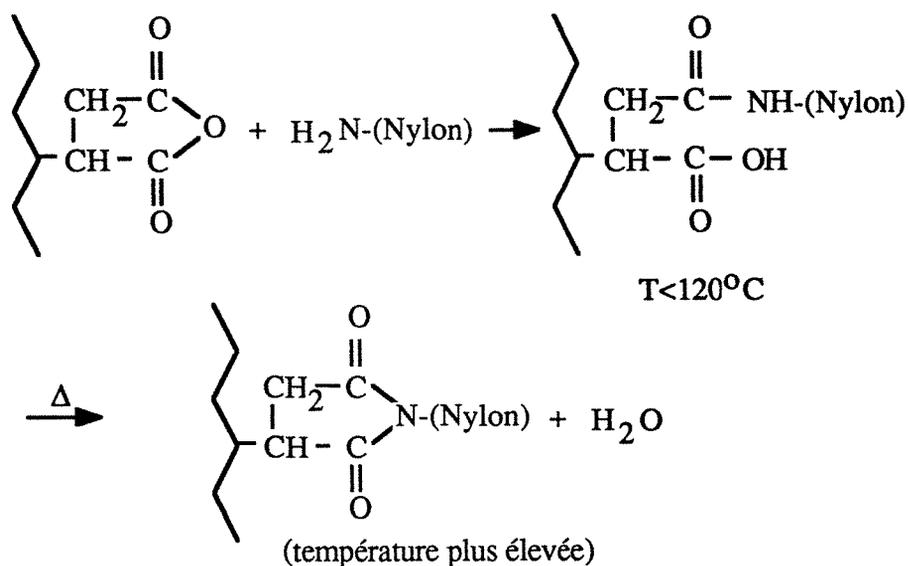


Figure IV.19. Imidation

D'autres publications mentionnent ce même principe de création d'agent d'interface [38, 39, 40]. Plus tard Lawson *et al.* [41] dans une étude sur le même sujet ont considéré la réaction avec les groupes terminaux amines ainsi que la scission de chaîne par réaction avec l'amide. Hergenrother *et al.* [42, 43] ont également cité la réaction amide-anhydride d'acide indiquant très correctement que, lors d'une réaction ordinaire, la grande réactivité des groupes amines font qu'ils réagissent préférentiellement avec les anhydrides (cette réaction est d'ailleurs connue pour avoir lieu à température ambiante). Ils ajoutent cependant qu'en l'absence de groupes amines (ce qui peut aussi être traduit par la présence d'un excès de groupes anhydrides d'acides), la réaction se fera par l'intermédiaire de l'amide si les temps de réaction sont suffisamment longs.

Il est évident, si l'on considère les très faibles quantités¹⁸ mises en jeu lors de ces réactions, que la réaction amide-anhydride d'acide ne prend pas place. La réaction amide-anhydride d'acide ne peut se faire que si les quantités respectives de nylon et d'anhydride sont stoechiométriquement équivalentes et que si la température est suffisante pour maintenir l'ensemble des réactifs à l'état liquide.

IV.3.4. Résultats expérimentaux et interprétation

IV.3.4.1. Etude de l'expansion

Les expériences présentées ont pour but de démontrer qu'une dépolymérisation a bien lieu et qu'elle conduit à une expansion volumique du système considéré. Comme je l'ai montré précédemment, l'anhydride d'acide peut être soit externe, soit interne. De plus, la molécule n'est limitée ni en forme ni en taille.

La taille de chaque segment de polyamide créé par dépolymérisation est contrôlée par la quantité d'anhydride d'acide introduite dans le mélange initial. Un rapport molaire 1:1 nylon/anhydride doit théoriquement conduire à une dépolymérisation complète; dans la pratique, un excès d'anhydride d'acide semble nécessaire si les temps de réaction sont courts¹⁹. Les monomères non-réactifs créés se présentent sous une forme solide d'aspect

¹⁸ Le nylon 6 présenté dans l'étude menée par Lawson *et al.* [41] a un poids moléculaire MW = 28750 et contient 34 $\mu\text{eq NH}_2/\text{g}$, ainsi que 41 $\mu\text{eq COOH}/\text{g}$. La méthode de calcul des groupes terminaux dans les nylons est donnée dans la littérature [44].

¹⁹ J'ai essayé de limiter les temps de réaction au minimum (et pris les précautions nécessaires notamment dans le choix des réactifs) afin d'éviter toute perte par volatilisation pouvant perturber la stoechiométrie et les calculs de densités.

cireux. Ces solides sont fragiles et ont une texture caractéristique des monomères. L'aspect du produit final est bien entendu fonction du degré de dépolymérisation, mais est aussi profondément influencé par le type d'anhydride d'acide utilisé.

Avant même d'étudier les changements de volume dus à la dépolymérisation, il est possible de suivre le degré de dépolymérisation par la nette réduction de viscosité engendrée lors de la réaction. Limité par la température à laquelle le viscosimètre peut opérer, la réaction prenant place autour de 180-200°C, je n'ai pas pu suivre la réduction de la viscosité, cependant, cette réduction de viscosité est néanmoins évidente pour l'expérimentateur.

Une coloration jaune pâle typique des imides apparaît après achèvement de la réaction comme le montre la photographie figure IV.20.

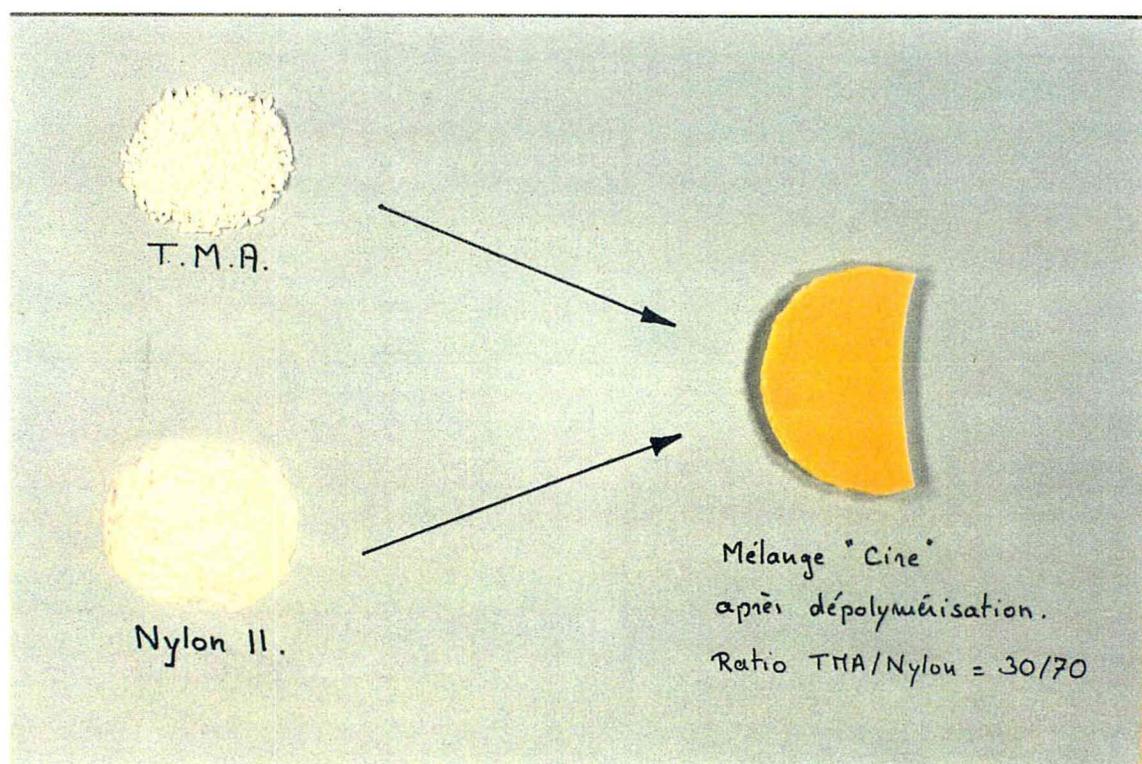


Figure IV.20. Sur la gauche de la photo se trouve l'anhydride d'acide trimellitique (TMA) en granulé ainsi que le nylon 11 en poudre et sur la droite, le résultat après réaction. Ce matériel obtenu après dépolymérisation du nylon 11 par TMA a la consistance d'une cire et une couleur jaune caractéristique des imides.

Les dépolymérisations mettant en jeu différents nylons ont été réalisées. Les graphes présentés figure IV.21. montrent l'expansion en volume après réaction des nylons 11, 11 en poudre et 12 avec l'anhydride d'acide trimellitique (TMA). Le TMA s'est révélé comme étant le plus apte des anhydrides d'acides à fournir des résultats reproductibles parmi tous les anhydrides d'acides testés. Les barres d'erreurs sont représentées par la déviation standard σ ²⁰.

Le retrait est obtenu par comparaison des densités avant et après réaction. La densité avant réaction est obtenue à partir des densités mesurées séparément de l'anhydride d'acide et du nylon. La formule utilisée est la suivante, les indices 1 et 2 représentant respectivement le nylon et l'anhydride d'acide:

$$d_1 = \frac{M_1}{V_1} \text{ et } d_2 = \frac{M_2}{V_2}$$

$$\frac{1}{d_t} = \frac{M_1}{(M_1+M_2)} \frac{1}{d_1} + \frac{M_2}{(M_1+M_2)} \frac{1}{d_2} = x_1 \frac{1}{d_1} + x_2 \frac{1}{d_2}$$

Les densités des composés purs ainsi que des mélanges obtenus ont été mesurées par la méthode de déplacement d'eau à 20°C²¹. Les densités connues ont été vérifiées par la même méthode et ont en même temps permis de vérifier les étalonnages²². Les résultats de mesures répétées sur un même échantillon montrent des variations de l'ordre du 1/10 de pour-cent (variation des 3 et 4ème chiffres significatifs). Pour être significatif, le résultat doit être la moyenne de trois résultats expérimentaux indépendants.

²⁰ Si l'on considère une distribution normale (Gaussienne), la déviation standard σ représente une probabilité de 68,3%. A titre indicatif, $0,67\sigma$ correspond à 50%, 2σ à 95,5% et 3σ à 99,7%. La déviation σ est calculée par

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \right]^{1/2} \text{ avec } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

La déviation standard de la moyenne est donnée par $s_{\bar{x}} = s/\sqrt{(n-1)}$.

²¹ Certaines densités sont données à 25°C.

²² L'étalonnage de notre appareillage "Troemner Density Balance" modèle S-100 est basé sur la densité de l'eau à 20,0°C [45]. Un test supplémentaire a été instauré par la détermination de la densité d'un petit lingot d'aluminium (12,659 g) ultra pur (99,9997%) de densité 2,699 (Johnson Catalog Company, distribué par AESAR). La densité de l'élément Al pur est 2,6989.

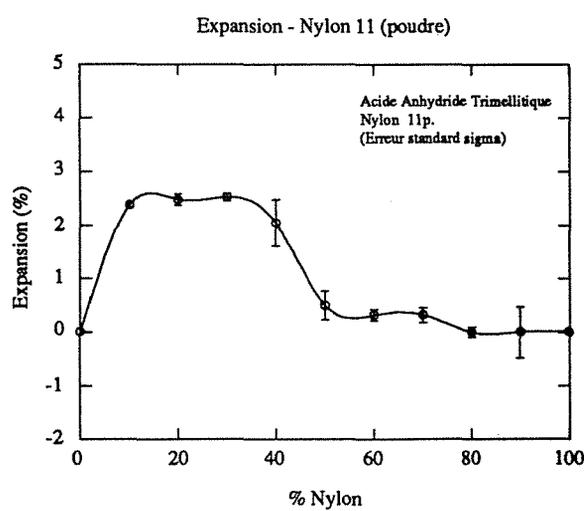
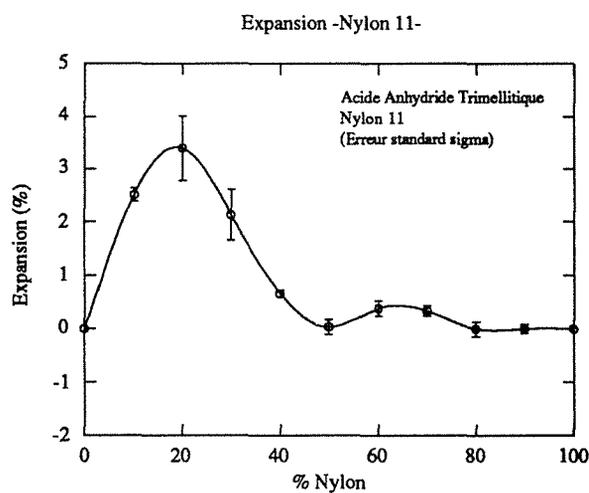
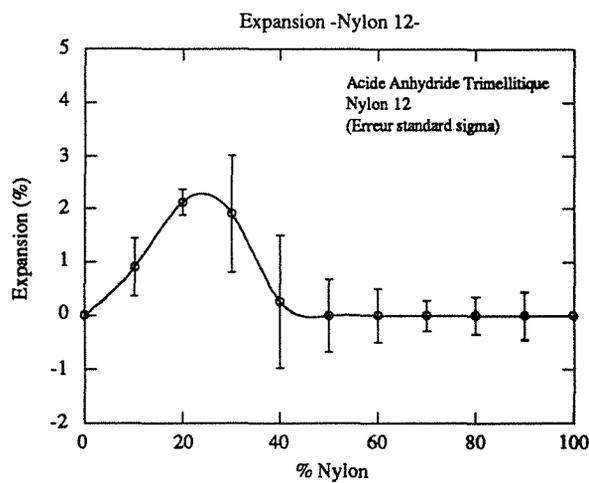


Figure IV.21. Expansion en volume des différents nylons après réaction avec le TMA.

L'expansion observée se situe entre 2,5 et 3,5%. Le nombre de liaisons restant inchangé, l'expansion observée ne peut s'expliquer que par la disparition de la cristallinité du nylon. Notons que le TMA est lui aussi sous une forme cristalline²³ et qu'il présente de fortes variations entre les états cristallin et liquide. Néanmoins, il semble que l'état cristallin ne soit pas perturbé. Ceci explique pourquoi l'anhydride d'acide utilisé influence tant le composé final, les propriétés mécaniques du composé final étant quasiment identiques aux propriétés mécaniques de l'anhydride d'acide.

Les densités respectives des nylons²⁴ 11 et 11 en poudre sont 1,03 (20% de cristallinité²⁵) et 1,04 (30% de cristallinité). Un nylon 11 ayant 0% de cristallinité a une densité de 1,01, ce qui conduit, si l'on suppose que l'on a une complète dépolymérisation, à une expansion de 2% pour le nylon 11 et de 3% pour le nylon 11 en poudre, des valeurs qui sont très proches des valeurs expérimentales.

IV.3.4.2. Point de fusion

La mesure des points de fusion des composés obtenus après réaction entre l'anhydride d'acide trimellitique et le nylon 11 (en poudre) pour l'ensemble de la gamme de concentrations montre un minimum lorsque le rapport est de l'ordre de 1:1 en poids ou en mole²⁶. Les composés ayant la composition initiale 1:1 ont une température de fusion d'environ 87°C très inférieure aux températures de fusion des composés purs introduits dans le mélange. Les températures de fusion sont montrées figure IV.22.

²³ La masse volumique de TMA est de 1,54 g/ml à 25°C, 1,349 g/ml à 180°C, 1,332 g/ml à 200°C et de 1,314 g/ml à 220°C [46].

²⁴ Aucune donnée n'est disponible sur la cristallinité du nylon 12.

²⁵ La relation entre cristallinité et densité est donnée dans la littérature [9].

²⁶ Les masses moléculaires de TMA (192) et du nylon 11 (183) étant très proches, on peut affirmer que le rapport en pourcentage massique est équivalent à 5% près au rapport en pourcentage molaire.

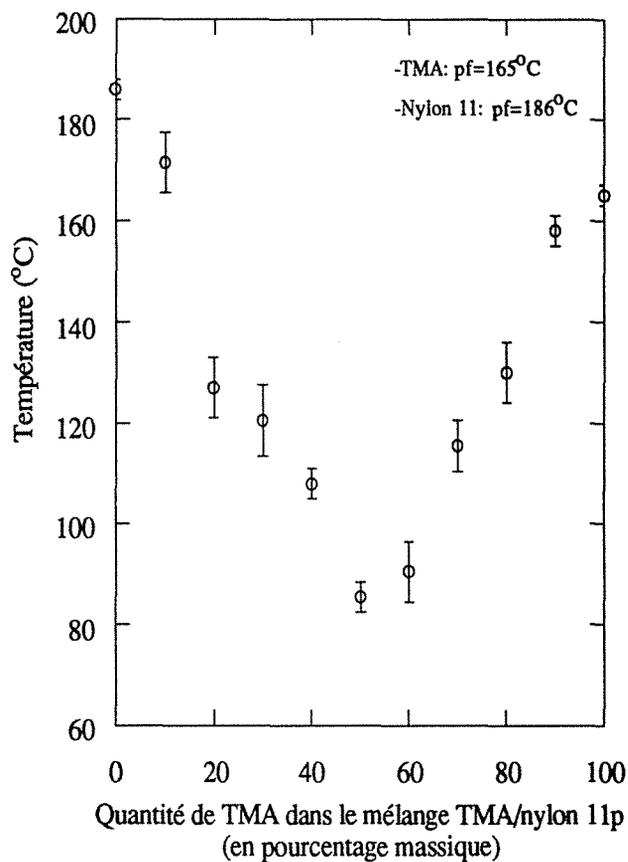


Figure IV.22. Température du point de fusion du composé obtenu après dépolymérisation en fonction du mélange initial.

La diminution de la température de fusion s'explique par une dépolymérisation partielle, voire complète, du nylon. Celle-ci est complète (ou maximale) lorsque le rapport massique 50/50 entre l'anhydride d'acide et le nylon est atteint. La température de fusion est alors au minimum. Cette série d'expériences confirme la réaction chimique de fragmentation proposée.

IV.3.5. Les molécules capables d'intégrer une dépolymérisation

IV.3.5.1. Utilisation des poly (anhydrides d'acides)

Les poly (anhydrides d'acides) ont l'avantage d'être sous une forme polymérisée comme leur nom l'indique. L'idée poursuivie ici est d'utiliser ces poly (anhydrides d'acides) afin de dépolymériser le nylon, mais de garder en même temps les segments imides créés attachés aux poly (anhydrides d'acides). J'ai étudié les cas suivants:

-les poly (anhydrides d'acides) externes

Ils sont représentés par la formule générique ci-dessous (cf. figure IV.23.); les poly-anhydrides d'acides adipique (n=4, pf = 60-70°C), azélaïque (n=7, pf = 52-66°C) et sébacique (n=8, pf = 72-82°C) ²⁷ ont tous été étudiés.

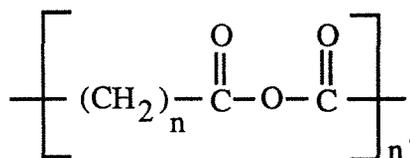


Figure IV.23. Poly (anhydrides d'acides)

Les expériences menées avec le nylon 11 (poudre) ont conduit à des liquides ou à des solides de texture rappelant la cire sans aucune cohésion ou au contraire très cassants et dans tous les cas inutilisables.

-les poly (anhydrides d'acides) internes

Ces anhydrides ont généralement des températures de fusion très élevées. Le seul anhydride de cette famille disponible commercialement est le copolymère styrène/anhydride d'acide maléïque ²⁸ (pf=160°C) représenté figure IV.24.

²⁷ Ces poly (anhydrides d'acides) sont distribués par Anhydrides And Chemicals Incorporated, Newark, New Jersey (USA).

²⁸ Cet anhydride est distribué par MTM Research Chemicals, Inc.,Huntington Valley, PA (USA).

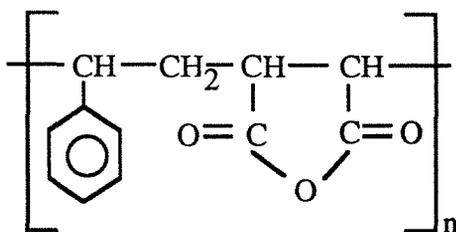


Figure IV.24.

Malheureusement, ce copolymère se décompose lorsqu'il est chauffé (il libère le styrène) et n'est pas utilisable.

Bien que l'idée d'utilisation des poly-anhydrides soit conceptuellement très intéressante, je n'ai pas trouvé de poly-anhydrides²⁹ qui répondent aux critères demandés. L'idée a donc été temporairement rejetée.

IV.3.5.2. Utilisation des résines époxydes

La combinaison avec une résine époxyde est intéressante à cause de la réaction entre l'époxy et l'amide du nylon qui, surtout dans le domaine des adhésifs, est bien connue. Cette dernière réaction bien que controversée dans les années cinquante [47] est maintenant bien établie et est la suivante (cf. figure IV.25.):

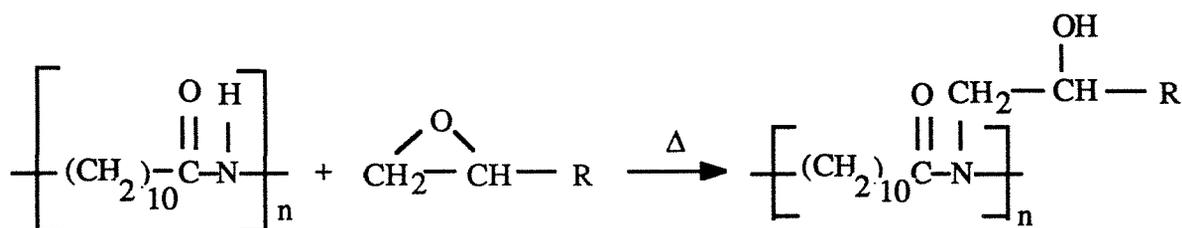


Figure IV.25. Réaction entre un polyamide et un époxy

Le passage du polyamide par la forme intermédiaire énol lors de cette réaction est très probable, l'époxy réagissant avec le groupe -OH attaché au carbone avant de passer sur l'azote pour obtenir la forme stable et définitive montrée ci-dessus.

²⁹ Une synthèse est sûrement nécessaire, mais je n'ai eu ni le temps ni les moyens de la réaliser.

Une réticulation prend place si R comporte un ou plusieurs groupes époxydes. Ce type de réaction conduit à des résines réticulées exceptionnellement résistantes. Comme je l'ai décrit dans l'introduction de ce chapitre, l'addition de monomères non cristallisables tels que l'époxy peut partiellement (voire totalement?) détruire la cristallinité du nylon grâce notamment à la suppression des liaisons hydrogènes.

Si l'on considère que la réaction se fait avec un nylon ayant 50% de cristallinité³⁰ (ce qui semble être le maximum), sa dé cristallisation aboutirait à une expansion de l'ordre de 6%. Si l'on suppose que les résines époxydes, que cela soit avec un anhydride d'acide ou une amine, présentent un retrait de l'ordre de 5%, on peut penser qu'une réaction conduisant à un retrait nul est possible.

IV.3.5.3. Utilisation des résines acryliques

La non-réaction ou non-interférence entre acrylates et anhydrides d'acides ou acrylates et polyamides permet de séparer chaque étape de la réaction globale. Des amorces à base de peroxydes se décomposant à température élevée³¹ ont été utilisés afin que la dépolymérisation se fasse avant le gel de l'acrylate (et du système). Après avoir essayé un nombre important d'acrylates variant en poids moléculaire et fonctionnalité, j'ai clairement observé des problèmes d'incompatibilité entre le polyamide et le polyacrylate lors de la formation de ce dernier. Ces incompatibilités ne sont pas étrangères à la différence importante entre les températures de fusion des composés. Afin de rendre le mélange compatible, deux solutions ont été envisagées:

- une première solution consiste en la réduction de la température de réaction, ce qui revient à réduire la température de fusion de l'anhydride d'acide, en créant un nouveau type de molécule, ou du nylon en substituant l'hydrogène de l'amide par un groupe alcoyle;
- une deuxième solution consiste à regrouper l'acrylate et l'anhydride d'acide dans une même molécule forçant ainsi la compatibilité.

³⁰ Je doute qu'un tel nylon soit sur le marché et il est donc fort probable que des expériences préliminaires pour l'obtention de ce nylon soient nécessaires.

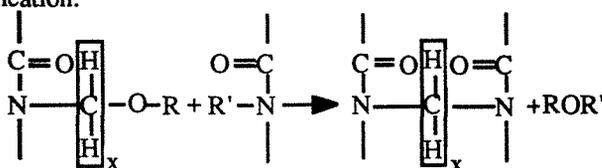
³¹ Des tables d'amorces chimiques classés par température de décomposition sont disponibles dans la littérature [48].

IV.3.5.3.1. Elaboration d'un système à viscosité réduite

Les nylons N-substitués: Il est connu que la température élevée de fusion du nylon est principalement due aux fortes liaisons hydrogènes entre les chaînes et que la suppression totale ou partielle des atomes d'hydrogène attachés à l'azote réduit la rigidité, abaisse le point de fusion et augmente la solubilité [49, 50, 51, 52, 53, 54]. Evidemment, une substitution totale est de peu d'intérêt puisqu'elle supprime également les possibilités de scission de la chaîne, bien que ce type de nylon à très bas point de fusion (environ 50-60°C suivant le nylon) peut être utilisé comme "solvant" pour le nylon normal et ainsi abaisser la température de réaction de l'ensemble du système. L'utilisation d'un nylon ayant une substitution partielle d'environ 50% a été envisagée afin de réduire au minimum le point de fusion tout en gardant la possibilité de fragmenter la chaîne toutes les deux unités.

Malheureusement de tels nylons ne sont pas commercialement disponibles à l'exception du nylon type 8³² (inutilisable ici). J'ai donc élaboré, en collaboration avec M. Nichols, la chimie d'un nylon de type AABB comportant un groupe méthyle ou butyle toutes les deux unités suivant la réaction entre une diamine secondaire telle que N,N'-diméthyl-1,6-héxanediamine ou N,N'-di-n-butyl-1,6-héxanediamine mélangée avec son homologue primaire (ratio 50:50) et un acide dicarboxylique tel que l'acide adipique (x=6) ou l'acide azélaïque (x=9). Ce type de réaction (condensation) donne un contrôle complet de la stoechiométrie. La réaction peut s'écrire de la façon condensée suivante (cf. figure IV.26.):

³²Le nylon "Type 8" est le nom donné au nylon de la série 800 de la compagnie Belding Hemingway aussi connu sous le nom Belding Chemical Industries ou BCI. Ce nylon qui n'a aucune relation avec le nylon-8 mais est un nylon-66 substitué avec des groupes alkoxy. Le nylon Type 8 forme des réticulations comme le montre la figure ci-dessous où dans la plupart des cas x = 1, R est CH₃ et R' est H. Ce nylon n'est pas utilisable pour notre application.



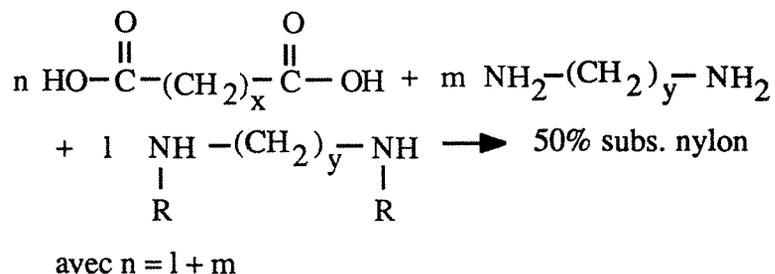


Figure IV.26.

Le procédé normal permettant d'obtenir des poids moléculaires importants passe par la formation, dans une solution d'eau et/ou d'alcool, d'un sel entre les amines primaires et secondaires et l'acide dicarboxylique. Cette réaction n'a malheureusement pas pu être mise en œuvre par faute de temps, les composés chimiques nécessaires à sa composition m'étant parvenus très tardivement dans le projet.

Un di-anhydride d'acide liquide

Les anhydrides d'acides les plus intéressants au niveau des structures sont tous des solides ayant des températures de fusion relativement élevées. Afin de disposer d'un anhydride d'acide à bas point de fusion, j'ai développé, en collaboration avec M. Nichols, une série d'acides di-anhydrides internes allant de semi-solide à liquide (d'une viscosité cependant élevée³³) à température ambiante.

Remarque: la réaction chimique élaborée au sein de notre laboratoire et les composés nécessaires pour la formation de cet unique acide di-anhydride (cf. figure IV.27.) sont considérés comme informations confidentielles³⁴ et ne seront pas dévoilés dans cette thèse.

³³ Anhydride liquide 600 (MW=948): $\eta = 21357 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à $T=70^\circ\text{C}$ (Vitesse = 0,3 RPM, Vitesse de cisaillement = $0,6 \text{ s}^{-1}$), anhydride liquide 1000 (MW=1348): $\eta = 9381 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à $T=70^\circ\text{C}$ (Vitesse = 0,6 RPM, Vitesse de cisaillement = $1,2 \text{ s}^{-1}$).

³⁴ La synthèse de ce produit a été réalisée en collaboration avec la compagnie Diversified Chemistry Inc. basée à Dickinson, Texas, Président: Gus Nichols.

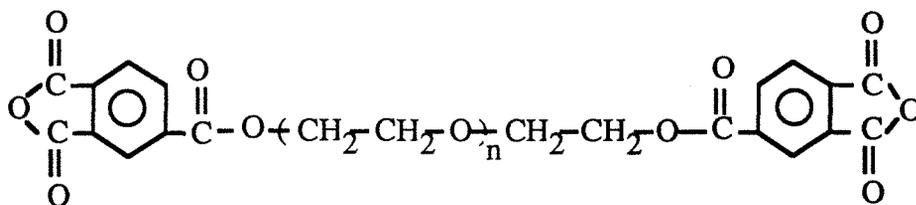


Figure IV.27. Anhydride d'acide liquide

Les composés inédits obtenus³⁵ sont d'une grande pureté (peu de groupes carboxyliques libres) comme le prouvent les spectres IR reportés en annexe. Leur grande stabilité même à haute température permet de les utiliser comme "solvant" pour tous les anhydrides d'acides internes solides avec une efficacité remarquable.

Comme le nylon substitué n'était pas disponible, je n'ai pas pu établir un système complètement liquide (ou à bas point de fusion). Ce problème étant différé, j'ai étudié la deuxième solution qui consiste à créer une molécule contenant à la fois l'acrylate et l'anhydride d'acide.

IV.3.5.3.2. Elaboration d'une molécule acrylate-anhydride d'acide

Parmi les nombreuses combinaisons essayées, les anhydrides d'acides externes ainsi que la combinaison externe-interne se sont révélés inadaptés car instables et n'ont pu être synthétisés correctement. La solution retenue est une combinaison de chlorure d'anhydride d'acide trimellitique³⁶ avec le méthacrylate d'hydroxy-propyle ($n=3$) ou d'hydroxy-éthyle ($n=2$)³⁷ suivant la réaction chimique³⁸ présentée figure IV.28. ci-dessous (sans solvant):

³⁵ Les acides anhydrides liquides 400, 600 et 1000 sont transparents, légèrement ambrés et ont une odeur douce assez caractéristique.

³⁶ Le chlorure d'anhydride d'acide trimellitique ($C_9H_3ClO_4$) est un solide blanc de poids moléculaire 210,57 ayant un point de fusion de 66-68°C (distribué par Pfaltz & Bauer, Inc., Waterbury, CT, USA).

³⁷ Ces composés ont de hauts points d'ébullition; $T = 57^{\circ}/0,5$ mm Hg pour $n = 3$ et $T = 67^{\circ}/3,5$ mm Hg pour $n = 2$ [7].

³⁸ Aucun inhibiteur n'est ajouté car les inhibiteurs du type quinone telle que MEHQ [55, 56] habituellement utilisé pour les acrylates contiennent un groupe hydroxyle qui réagit avec le chlore.

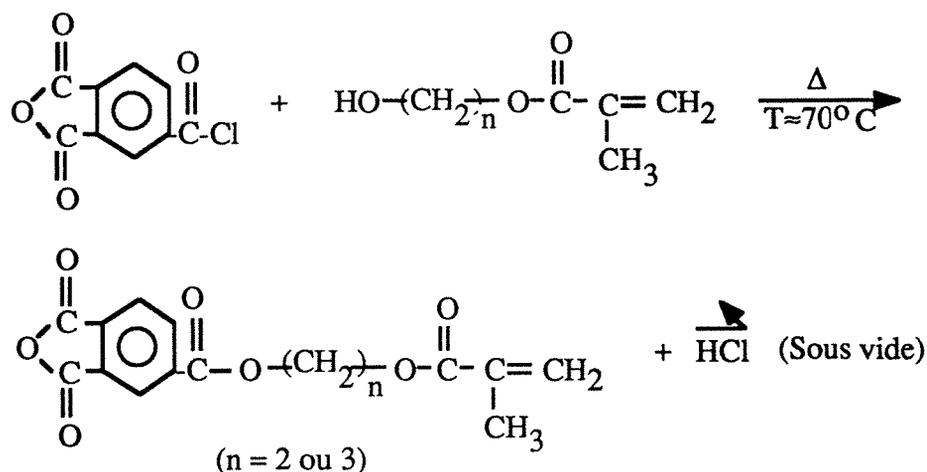


Figure IV.28. Formation d'un méthacrylate-anhydride d'acide

Cette molécule intense³⁹ se présente sous la forme d'un liquide transparent quasiment inodore. Sa stabilité est de l'ordre de 12 mois. Au-delà de cette période, un dépôt blanc dû à l'hydrolyse de la molécule se forme au fond du récipient. L'acidité résiduelle⁴⁰ de la solution en est sûrement la cause.

Résultats

Le mélange de l'anhydride d'acide trimellitique-méthacrylate d'éthyle⁴¹ et du nylon 11 en poudre a une consistance pâteuse. Chauffé pendant quelques minutes à une température d'environ 150°C en présence de peroxyde, la pâte se solidifie en un solide thermoplastique de couleur jaune pâle caractéristique des imides. Les propriétés mécaniques sont relativement faibles et proches des cires. Aucune mesure n'a été faite sur l'anhydride d'acide trimellitique-méthacrylate de propyle.

³⁹ Une molécule intense se définit comme étant une molécule qui regroupe en son sein deux groupes fonctionnels très différents.

⁴⁰ Même sous vide, les faibles quantités d'acide chlorhydrique produites en fin de réaction sont difficiles à extraire. On peut également utiliser un flux d'azote barbotant si la viscosité est réduite par un solvant. Une autre solution consiste à neutraliser chimiquement l'acide par une base sans former d'eau (ex. pyridine forme un complexe avec HCl), le problème étant de savoir comment se débarrasser du nouveau composé formé ou du solvant ajouté.

⁴¹ Viscosité: $\approx 5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 21°C (vitesse de cisaillement: $1,2 \text{ s}^{-1}$, vitesse: 0,6 RPM, Cône CP-52).

Les densités des différents réactifs sont pour:

- l'anhydride d'acide trimellitique - méthacrylate d'éthyle
noté TMA-EMA (MW=304): $1,15 \pm 0,11$
- le nylon 11 en poudre (MW=183): 1,04
- le nylon + TMA-EMA: calculée: 1,106 avec un ratio 1:1
mesurée: $1,121 \pm 0,074$
(soit une différence entre les deux valeurs de l'ordre de 1,5%)
- le solide obtenu: $1,098 \pm 0,006$

Le polymère final montre, après calcul, une expansion comprise entre 1 et 2% ce qui est remarquable pour un acrylate dont le retrait est généralement de l'ordre de 10%. Il ne faut pas perdre de vue que le nylon introduit joue ici le rôle de charge et diminue (par dilution) le retrait de l'acrylate pur, le reste du retrait étant compensé par la dépolymérisation. Bien que ce résultat soit excellent, il faut rappeler que le polymère obtenu est une cire thermoplastique sans propriétés mécaniques réelles. Néanmoins, ce résultat prouve que de telles combinaisons sont possibles.

IV.3.6. Réutilisation et transformation du nylon

Le phénomène de dépolymérisation conduit, si l'on suppose que la réaction entre un anhydride d'acide et un nylon du type AB est totale, à un acide mono-carboxylique inutilisable car mono-fonctionnel.

On peut cependant obtenir un acide di-carboxylique, et donc un vrai monomère capable de reformer un polymère, si l'anhydride d'acide initialement utilisé est porteur de l'acide carboxylique supplémentaire. Un cas simple, mais extrêmement intéressant est donné par la réaction entre le TMA et le nylon 11. Le TMA contient un acide carboxylique qui n'entre pas dans la réaction de dépolymérisation et qui peut donc être utilisé par la suite. Rappelons brièvement la réaction et le type de monomère obtenu (cf. figure IV.29.).

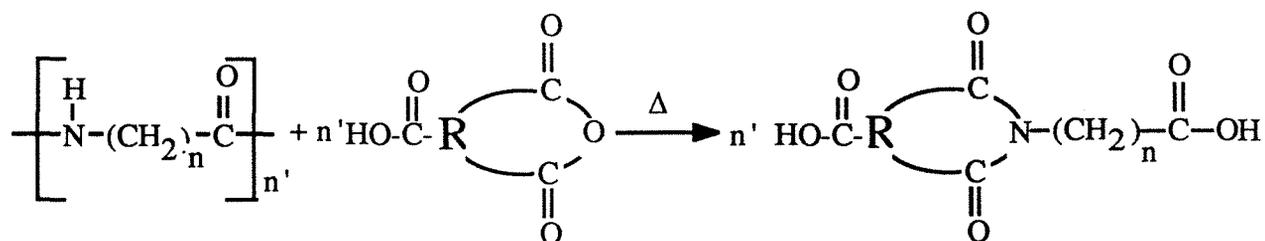


Figure IV.29. Formation d'un monomère imide.

Si TMA est considéré pour la réaction, R = cycle benzénique.

Une autre possibilité consiste à utiliser un di-anhydride d'acide interne. La réaction est identique à la réaction présentée figure IV.29. si ce n'est que, non pas un, mais deux fragments de nylon réagissent avec le di-anhydride (cf. figure IV.30.).

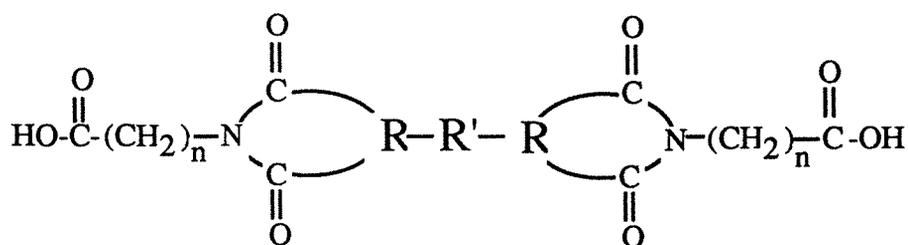


Figure IV.30. Monomère imide où R' peut virtuellement être de tout type tandis que R sera essentiellement cyclique.

Quelle que soit la méthode, le monomère obtenu comporte deux groupes carboxyliques facilement réutilisables avec, par exemple, une molécule du type di-amine⁴² pour former une nouvelle famille de polymères connue sous le nom poly (amide-imide) réputée pour sa résistance exceptionnelle à la dégradation thermique [57]. Les polyimides sont généralement formés in situ et il n'existe pas à notre connaissance, à ce jour, de monomères ayant un groupe imide fermé (bien que des polyimides thermoplastiques existent).

Pour l'instant, seule la dépolymérisation des polyamides de type AB semble adéquate pour ce type de réutilisation, car l'utilisation de polyamide de type AABB compliquent le

⁴² Une di-amine conduit à une résine non-réticulée thermoplastique tandis qu'une tri-amine conduirait à une résine réticulée thermodurcissable.

système. Le nylon AABB n'est pas recommandé, car il introduit lors de la dépolymérisation les fragments d'acide dicarboxylique initialement utilisés dans sa fabrication et conduit ainsi à un mélange difficilement purifiable.

La réaction présentée a le double avantage de créer un nouveau monomère imide à partir d'un polyamide (qui peut être soit sous la forme de matière première, soit sous la forme de rebuts) et d'en augmenter considérablement la valeur ajoutée. On notera ici, l'énorme potentiel d'un tel procédé notamment dans l'industrie dite de recyclage⁴³.

IV.4. Conclusions

Ce chapitre traite des différents problèmes rencontrés lors de la recherche de nouveaux procédés de compensation ou d'élimination du retrait inhérent à la polymérisation. Plusieurs points sont à noter:

- L'étude de l'ouverture de cycles discutée au début de ce chapitre montre qu'actuellement les spiro-ortho-carbonates sont bien les seules molécules disponibles sur le marché possédant la propriété d'ouverture simultanée de deux cycles. Ces systèmes ont cependant une utilité pratique réduite.
- Les monomères ayant potentiellement la possibilité de polymériser avec un très faible retrait semblent être limités aux monomères composés de macro-cycles et aux monomères contenant des cycles sous contraintes.
- La dépolymérisation du nylon montre, en plus de l'aspect innovateur de la méthode, que l'utilisation des changements d'états, de cristallin à amorphe, est une méthode viable de compensation du retrait. Cette méthode est sûrement applicable à de nombreuses résines (notamment époxy-nylon), l'unique contrainte est que le monomère doit être sous une forme cristalline plus dense que le polymère correspondant qui, lui, se trouvera de préférence sous une forme amorphe.

⁴³ Le terme "recyclage" ne s'applique pas directement à notre procédé puisqu'il ne peut être employé qu'une seule fois. Le vrai recyclage du nylon se faisant par dépolymérisation à l'aide de vapeur d'eau surchauffée sous haute pression redonnant le monomère ϵ -caprolactame [58, 59]. Cette dernière méthode est brevetée par Allied Chemical Corp.

- Une polymérisation à retrait nul de monomères contenant à la fois un acrylate et un anhydride d'acide interne utilisés en conjonction avec un polyamide est réalisable. Cependant, le polymère thermoplastique obtenu montre de faibles propriétés mécaniques.
- L'élaboration et la synthèse (non reportée) d'une série de di-anhydrides d'acides internes liquides de différents poids moléculaires a été réalisée avec succès. Ce nouveau composé s'avère être d'une excellente qualité et particulièrement utile partout où l'utilisation d'un di-anhydride solide n'est pas possible. Ce produit est un remarquable solvant pour tous les anhydrides d'acides internes solides.
- La réaction provoquant la fragmentation du nylon s'est révélée potentiellement très intéressante tant sur le point scientifique que technologique. Cette réaction peut en effet être à l'origine d'une réutilisation et reconversion de déchets de polyamide de type AB en un monomère imide unique capable de reformer un poly (amide-imide) de haute valeur ajoutée.

Références bibliographiques

- [1] W. J. Bailey. Cationic Polymerization with Expansion in Volume. *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A9**, (1975), 849.
- [2] T. Endo and W. J. Bailey. Synthesis and Radical Ring-Opening Polymerization of Spiro o-carbonates. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **13**, (1975), 2525-2530.
- [3] H. R. Allcock and F. W. Lampe. *Contemporary Polymer Chemistry*, Second Edition, Pentice Hall, New Jersey, (1990), 137.
- [4] I. Goodman. Condensation and Related Polymerisation Reactions. *Developments in Polymerisation*, R. N. Haward, Ed., Applied Science Publishers LTD, London, **2**, (1979), 149-214.
- [5] W. J. Bailey and T. Endo. Radical Ring-Opening Polymerization and Copolymerization with Expansion in Volume. *J. Polym. Sci.: Polym. Symposium*, **64**, (1978), 17-26.
- [6] *Dictionary of Organic Compounds*, Fifth edition, Ninth Supplement, John Buckingham Ed., Chapman and Hall, New York, (1982).
- [7] Aldrich. *Catalog Handbook of Fine Chemicals*, Milwaukee, (1992-1993).
- [8] J. Ritz, H. Fushs, H. Kieczka and W. C. Moran. Caprolactam. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Publishers Inc., Weinheim & New York, **A5**, (1992), 31.
- [9] A. Anton. Polyamides. *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, F. D. Snell & L. S. Etre, Eds., Interscience Publishers, New York, **17**, (1973), 275-319.
- [10] R. M. Bonner, M. I. Kohan, E. M. Lacey, P. N. Richardson, T. M. Roder and L. T. Sherwood. *Properties of Molded Nylons*, Melvin I. Kohan, Ed.,

- Nylon Plastics, Chapter 10, New York, Wiley-Interscience Publication, (1973).
- [11] H. Rademacher. Cyclododecanol, Cyclododecanone, and Laurolactam. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publishers Inc., Weinheim & New York, **A8**, (1992), 201-203.
- [12] Kirk-Othmer. Polyamides (plastics). Encyclopedia of Chemical Technology, A Wiley-Interscience Publication, New York, **18**, (1982), 406-425.
- [13] G. Carlyon. Monomer Casting, Melvin I. Kohan, Ed., Nylon Plastics, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, (1973).
- [14] R. Ohm and C. Stein. Caprolactam. Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Ed., A Wiley-Interscience Publication, New York, **18**, (1982), 425-436.
- [15] J. H. Bonfield, J. Northcott and E. L. S. Ettre. Caprolactam. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, **8**, (1969), 114-119.
- [16] K. J. Ivin. Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, A. D. Jenkins & A. Ledwith Ed., Chapter 16, Wiley/Interscience, London, (1974).
- [17] P. A. Patton, C. P. Lillya and T. J. McCarthy. Olefin Metathesis of Cyclohexene. *Macromolecules*, **19**, (1986), 1266-1268.
- [18] Y. Yamashita and Y. Kawakami. Macrocyclic Formals. *ACS Polym. Preprints*, **18**, (1977), 35-39.
- [19] R. C. Schulz, K. Albrecht, C. Rentsch and V. T. Thi. Ring-Opening Polymerization of Macrocyclic Acetals. *ACS Polym. Preprints*, **18**, (1977), 29-34.

- [20] B. M. Novak and R. H. Grubbs. Catalytic Organometallic Chemistry in Water: The Aqueous Ring-Opening Metathesis Polymerization of 7-Oxanorbornene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, (1988), 7542-7543.
- [21] R. R. Wheststone and S. A. Ballard. Reactions of Acrolein and Related Compounds. IV. Preparation of a New Lactone, 7-Oxo-6,8-dioxabicyclo [3.2.1] octane from Acrolein Dimer, and its Conversion to Lysine. *Am. Chem. Soc. J.*, **73**(4), (1951), 5280-5282.
- [22] J. J. Brezinski, D. G. Kubler and A. E. Montagna. Alkyl 6-Alkoxytetrahydropyran-2-carboxylates. *J. Org. Chem.*, **24**(2), (1959), 1807-1809.
- [23] G. G. Stoner and J. S. McNulty. Methacrylaldehyde Dimer. Derivatives Obtained through the Cannizzaro Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, (April 1950), 1531-1533.
- [24] R. P. Geer and R. D. Stoutland. PDCPD: a New Structural Resin Poised for the '80s. *Plast. Eng.*, **41**(11), (1985), 41-44.
- [25] R. P. Geer and R. D. Stoutland. *Plastics 85, Proceedings of the SPE 43rd Annual Technical Conference*, (1985).
- [26] M. P. Stevens. *Polymer Chemistry. An Introduction*, Oxford University Press, U.K., (1990).
- [27] Dow Plastics ou The Dow Chemical Company. XU-71787.02 & XU-71787.07. Developmental Polycyanate Resins for Advanced Composites and Adhesives, Tactix, Performance Polymers, Form No. 296-00851-491X SMG, (1994).
- [28] V. Drăgutan, A. T. Balaban and M. Dimonie. *Olefin Methathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins*, Editura Academiei, Bucuresti & A Wiley-Interscience Publication, New York, (1985).

- [29] K. J. Ivin. *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, (1983).
- [30] S. Matsuoka. *Relaxation Phenomena in Polymers*, Hanser Publishers, Distribué aux Etats-Unis par Oxford University Press, New York, (1992).
- [31] V. M. Potapov and A. P. Terentev. *Stereochemical Research. Polar Spectrometric Detection of the Tautomeric Form of the Amid*. *Zh. Obshch. Khim.*, (russ.), **31**, (1961), 1720.
- [32] A. Ballistreri, M. Giuffrida, P. Maravigna and G. Montaudo. *Direct Mass Spectrometry of Polymers. XII. Thermal Fragmentation Processes in Poly- α Aminoacids*. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **23**, (1985), 1145-1161.
- [33] Y. P. Khanna, E. M. Pearce, J. S. Smith, D. T. Burkitt, H. Njuguna, D. M. Hindenlang and D. B. Forman. *Aromatic Polyamides. II. Thermal Degradation of Some Aromatic Polyamides and Their Model Diamides*. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **19**, (1981), 2817-2834.
- [34] G. Montaudo and C. Puglisi. *Thermal Degradation Mechanisms in Condensation Polymers. Developments in Polymer Degradation*, N. Grassie, Ed., Elsevier Applied Science London & NY, **7**, (1977), 35-80.
- [35] Communication privée avec M. Gus Nichols, Diversed Chemistry Inc., Dickinson, TX, (1994).
- [36] F. Ide and A. Hasegawa. *Studies on Polymer Blend of Nylon 6 and Polypropylene or Nylon 6 and Polystyrene Using the Reaction of Polymer*. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, (1974), 963-974.
- [37] S. Cimmino, L. D'Orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo and G. Ragosta. *Morphology-Properties Relationships in Binary Polyamide 6/Rubber Blends: Influence of the Addition of a Functionalized Rubber*. *Polym. Eng. & Sci.*, **24**(1), (1984), 48-56.

- [38] R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer and J. F. I. Housz. Brittle-Tough transition in Nylon-Rubber Blends: Effect of Rubber Concentration and Particle Size. *Polymer*, **28**, (1987), 1489-1496.
- [39] R. Greco. Rubber/Polyamide 6 Toughened Blends. *Polym. Preprints*, **28**(2), (1987), 191-192.
- [40] S. S. Dagli, M. Xanthos and J. A. Biensengerger. Blends of Nylon 6 and Polypropylene with Potential Applications in Recycling, Emerging Technologies in Plastics Recycling. ACS Symposium, G. D. Andrews and P. M. Subramanian, Ed., Series 513, (1992), 241-257.
- [41] D. F. Lawson, W. L. Hergenrother and M. G. Matlock. Separation and Characterization of Toughened Blends of Rubber and Nylon 6. *Polym. Preprints, ACS*, **29**, (Sept. 1988), 193-194.
- [42] W. L. Hergenrother, M. G. Matlock and R. J. Ambrose. Impact Resistant Polymeric Compositions Containing Polyamides, Maleic Anhydride Adducts of Hydrogenated Polymers and Graft Copolymers Thereof., U.S.A. Patent 4,427,828. Jan. 24, (1984).
- [43] W. L. Hergenrother, M. G. Matlock and R. J. Ambrose. Impact Resistant Polymeric Compositions Containing Polyamides, Maleic Anhydride Adducts of Hydrogenated Polymers and Graft Copolymers Thereof., U.S.A. Patent 4,508,874. Apr. 2, (1985).
- [44] A. Anton. Polyamides; Determination of Polymer Composition; Molecular Weight, Amine End Groups and Carboxyl End Groups. *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, F. D. Snell & L. S. Ettre, Eds., Interscience Publishers, New York, **17**, (1973), 293-294.
- [45] R. H. Perry and D. Green. Density of Pures Substances, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Sixth Edition, McGraw-Hill, New York, (1984), 3-75.

- [46] S. D. Elfine. Communication privée, Amoco Chemical Company, Chicago, (April 1994).
- [47] B. S. Gorton. Interaction of Nylon Polymers with Epoxy Resins in Adhesive Blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, (1964), 1287-1295.
- [48] Akzo Chemie America. Chemicals for Plastics and Elastomers, Noury Chemicals, Bulletin 85-12, (1985).
- [49] Nylon Plastics. Melvin I. Kohan, Ed., A Wiley-Interscience Publication, New York, (1973).
- [50] W. O. Baker and C. S. Fuller. Intermolecular Forces and Chain Configuration in Linear Polymers. The Effect of N-Methylation on the X-Ray Structures and Properties of Linear Polyamides. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, (1943), 1120-1130.
- [51] A. Ravve and C. W. Fitko. Graft Copolymers of Phenolic Novolacs on Polyamide Backbones. *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **4**, (1966), 2533-2541.
- [52] B. S. Biggs, C. J. Frosch and R. H. Erickson. Melting Points of N-Substituted Polyamides. *Ind. & Eng. Chem.*, **38**(10), (1946), 1016-1019.
- [53] J. R. Lewis and R. J. W. Reynolds. N-Substitution in Polyamides, *Chem. & Ind.*, (Nov. 1951), 958-961.
- [54] K. Saotome and H. Komoto. N-Alkyl-Substituted Polyamides and Copolyamides Having Long Methylene Chain Units. *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **5**, (1967), 107-117.
- [55] H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges. Chain-Reaction Polymerization, G. Odian, Ed. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Edition, **3**, (1985), 280.

- [56] H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges. Unsaturated Polyesters, J. Selley, Ed. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition, **12**, (1988), 259.
- [57] D. C. Miles and J. H. Briston. Chapter 16. Heat-Resistant Thermoplastics. Polymer Technology, Chemical Publishing Co., Inc., New York, NY, (1979), 392-406.
- [58] R. H. Burnett and G. A. Baum. Engineering Thermoplastics. Plastics Recycling. Products and Processes, R. J. Ehrig, Ed., SPE, Hanser Publishers, Oxford University Press, New York, (1992), 164.
- [59] R. J. Ehrig and M. J. Curry. History of Plastics Recycling. Plastics Recycling. Products and Processes, R. J. Ehrig, Ed., SPE, Hanser Publishers, Oxford University Press, New York, (1992), 13.

V. Développement d'un nouveau procédé adapté à la stéréolithographie

V.1. Introduction

Notre effort concernant la polymérisation à volume constant utilisant exclusivement les procédés activés par lumière UV a été entravé par le petit nombre de systèmes qui peuvent polymériser rapidement dans ces conditions. Par conséquent, nous avons décidé d'étendre ce projet aux systèmes thermiquement polymérisables. Le problème du contrôle spatial de la polymérisation dû à la diffusion thermique (emballement thermique de la réaction) a été maîtrisé grâce à l'utilisation d'un réactif sous une forme solide, dispersé dans le(s) liquide(s) co-réactif(s). Comme la plupart des réactions chimiques ne prennent place que lorsque tous les réactifs sont sous l'état liquide, l'utilisation d'un cristal organique, ayant un point de fusion haut et précis, permet un contrôle spatial de la réaction en limitant la réaction aux seuls endroits où le cristal est fondu.

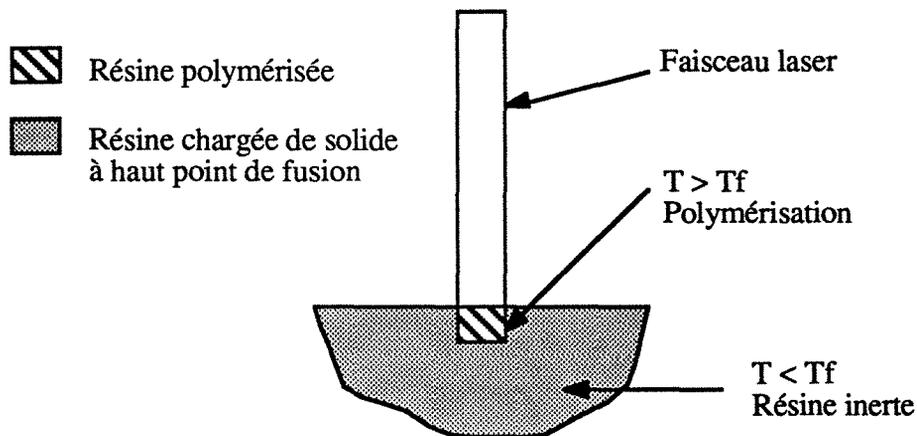


Figure V.1. Procédé stéréolithographie utilisant un laser CO₂

Ce procédé se compose d'un système ayant deux ou plusieurs constituants, dont au moins un doit être un solide possédant un haut point de fusion et ayant la propriété d'être insoluble dans le(s) autre(s) constituant(s) liquide(s). Le réactif solide est dispersé dans le liquide co-réactif sous la forme d'une poudre fine. A température ambiante (et température en dessous du point de fusion du solide), le mélange reste inerte; par contre lors de la fusion du solide (qui permet le contact moléculaire entre les composés chimiques), le système réagit rapidement. La précision et la puissance du laser CO₂ sont nécessaires pour fondre

rapidement le solide exclusivement dans les zones désirées. Cette fusion est suivie d'une polymérisation rapide limitée au volume liquide, les particules solides qui se trouvent en dehors de cette zone restant inertes. A cause du temps très court d'exposition au faisceau laser et de la haute température de fusion du solide, nous espérons limiter le transfert de chaleur (convectif ou conductif) et rendre la fusion du solide difficile en dehors des limites de la zone balayée par le faisceau laser. Par conséquent, la précision nécessaire pour la fabrication d'une pièce par stéréolithographie devrait être atteinte.

V.2. Composition et propriétés chimiques de la résine utilisée

V.2.1. Composition de la résine

La résine se compose de trois types de réactifs, un cycloaliphatique di-époxyde, un polyol et un poly(acide anhydride). Ces réactifs sont courants et habituellement utilisés dans la chimie des époxy. J'utiliserai tout au long de ce chapitre et pour l'ensemble des expériences les constituants suivants:

- 3,4-époxy -cyclohexylméthyl -3,4-époxy-cyclohexane- carboxylate, un cyclo-aliphatique diépoxyde sous le nom commercial ERL-4221 [1] ou UVR-6110 de Cyracure® Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc. (poids équivalent par époxy: 131-143)
- Arcol® LHT-240 fournit par Arcol Chemical Company ou NIAX Polyol LHT-240 fourni par Union Carbide Company. LHT-240 est un oxyde de polypropylène triol de poids moléculaire 710 (poids équivalent par hydroxyle: 237)
- TTT, Trimellito-Trimellitate-Trianhidride (Poids moléculaire 366 ou poids équivalent par anhydride 122)

Lors du choix de ces composés, une fonctionnalité élevée a été préférée, car elle permet d'avoir des temps de gélification réduits au minimum. Malheureusement, ainsi faisant, le retrait est légèrement augmenté à cause de la densification du réseau qui accompagne la

réticulation. Ce choix peut cependant être facilement révisé par la suite si les caractéristiques de la résine s'adaptent bien au procédé.

Les rapports entre les réactifs sont ajustés afin de conserver l'équilibre stoechiométrique nécessaire à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. Comme les trois composés sont interactifs, il est plus facile de travailler sur des variables réduites. Les variables choisies nommées R1 et R2 sont définies comme suit:

$$R1 = \text{équivalent en groupes anhydrides} / \text{éq. en groupes époxy};$$

$$R2 = \text{éq. en groupes anhydrides} / \text{éq. en groupes hydroxyles};$$

et les limites sont: $0,6 < R1 < 0,8$ et $1,42 < R2 < 4$ [2]. Des limites moins strictes peuvent être envisagées notamment si les propriétés mécaniques sont de peu d'importance. Il faut signaler qu'une résine ayant une composition en dehors de la stoechiométrie de base peut conduire à un polymère mou et/ou collant à cause d'une polymérisation incomplète ou bien dans le cas extrême opposé à un polymère cassant. Sauf avantages majeurs dans un autre domaine (viscosité, vitesse de réaction, etc.), il faudra éviter autant que possible de s'aventurer en dehors des limites.

V.2.2. La résine époxyde

Parmi les résines choisies, les cycloaliphatiques époxydes [3] qui sont des résines commercialement disponibles présentent des vitesses de polymérisation élevées ainsi que des viscosités très faibles. Une faible viscosité est nécessaire si l'on veut conserver une bonne fluidité du mélange après introduction du solide en poudre.

De bons résultats ont aussi été obtenus en utilisant la résine liquide hydantoïne diépoxyde¹ (cf. figure V.2.). Cette résine a une viscosité comprise entre 2000-4000 mPa.s [4], valeur considérée comme très faible parmi celles des époxyds traditionnels.

¹ La résine hydantoïne époxyde "XU 238" est produite par Ciba-Geigy.

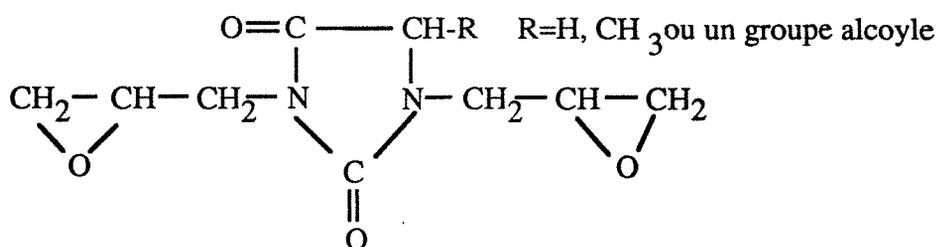


Figure V.2. Résine hydantoïne diépoxyde

Les résines époxydes (les cycloaliphatiques époxydes ou les plus familières glycidyls éthers) peuvent être combinées avec une variété de durcisseurs et additifs conduisant à des polymères solides aux propriétés extrêmement différentes. Tandis que les glycidyls éthers sont particulièrement réactifs vis à vis des bases et plus spécialement des polyamines [5], les cyclohexène-oxydes (3,4 époxy-cyclohexyl méthyl -3',4' époxycyclohexane carboxylate est une résines cycloaliphatiques très utilisée, cf. figure V.3.) sont extrêmement réactifs avec la famille des durcisseurs à caractère acide dont les anhydrides d'acides font partie.

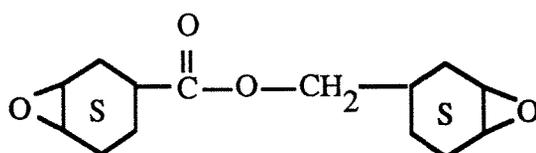
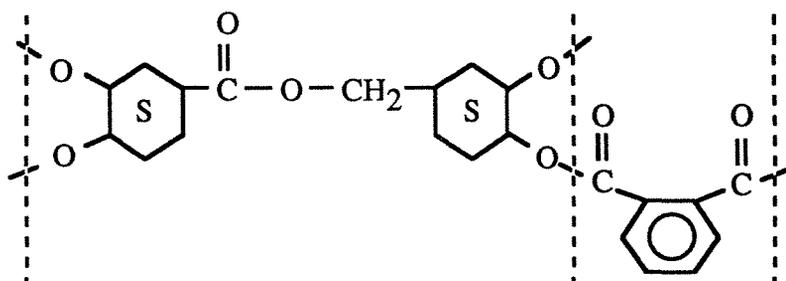


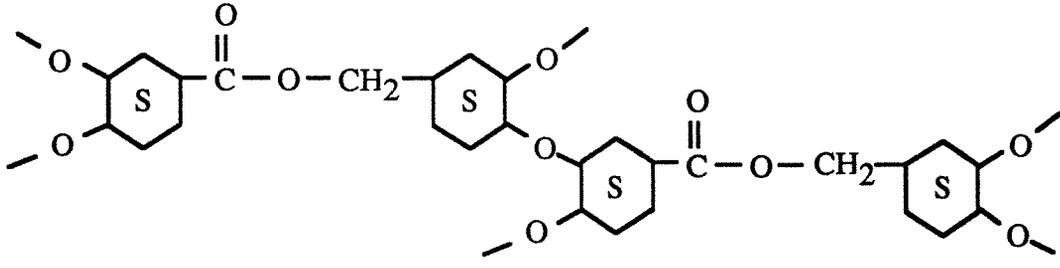
Figure V.3. 3,4 époxy-cyclohexyl méthyl -3',4' époxycyclohexane carboxylate

Lors de la polymérisation, le durcisseur (l'anhydride d'acide) et la résine époxyde réagissent pour donner le type de structure suivante²:



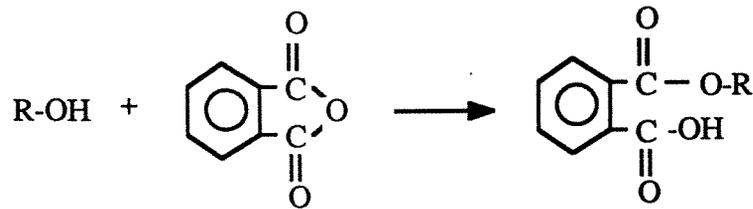
² L'anhydride d'acide phtalique n'est utilisé ici que pour simplifier le schéma. Tout autre anhydride d'acide peut évidemment être considéré.

Parallèlement, l'homopolymérisation d'une certaine quantité d'époxy conduit à une structure poly-éther:

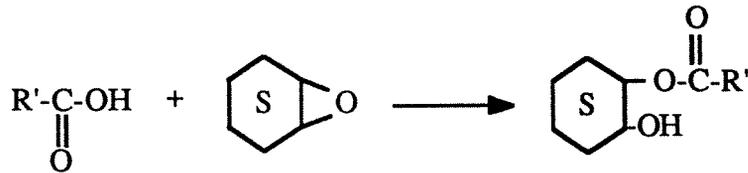


Ne pas prévoir cette réaction secondaire risquerait de conduire à un excès de durcisseur ainsi qu'à une nette dégradation des propriétés du polymère. L'adéquante proportion de durcisseur à utiliser est donnée par les variables réduites R1 et R2.

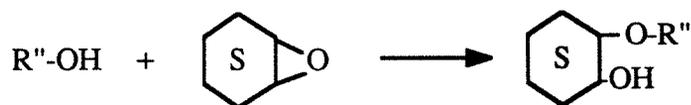
La présence des hydrogènes actifs (fournis au système par un diol ou polyol) permet à la polymérisation de l'époxy / anhydride de se faire par un mécanisme à étape dans lequel l'anhydride d'acide conduit au groupe carboxylique:



Le groupe carboxylique formé peut alors réagir avec l'époxy suivant la réaction:



Le procédé est répété jusqu'à ce que l'anhydride d'acide ou l'époxy soit complètement consommé. Il se peut cependant, lorsque les conditions sont acides, qu'une réaction supplémentaire entre les groupes hydroxyles et les époxyx prenne place (réaction d'éthérification) pour former un hydroxy-éther qui génère un nouveau groupe hydroxyle.



Il apparaît donc que seule une petite quantité de groupe hydroxyle est nécessaire pour amorcer la polymérisation entre l'époxy et l'anhydride d'acide. N'importe quelle sorte d'hydroxyle (diol, triol ou d'une manière générale polyol) compatible avec le mélange initial de monomères peut être considérée. Le choix se fera donc principalement en fonction des propriétés désirées de la résine liquide et du solide correspondant (souple, dur, résistant, etc.).

V.2.3. L'anhydride d'acide

Comme je l'ai précédemment souligné, mon application nécessite un anhydride d'acide solide ayant un point de fusion haut et précis et qui soit en même temps très réactif. Les di-anhydrides d'acides sont de bons candidats. Quelques expériences préliminaires non développées ici montrent par exemple que les di-anhydrides tels que le di-anhydride d'acide 4,4'-oxydiphthalique de point de fusion $\approx 214^{\circ}\text{C}$ ou le di-anhydride d'acide 3,3',4,4'-benzophénone tétracarboxylique de point de fusion = $218\text{-}222^{\circ}\text{C}$ (ou ses dérivés [6]) donnent de bons résultats. Ils ont tous un point de fusion très précis, élevé (autour de 200°C) et sont insolubles dans le mélange résine époxyde-triol utilisé. D'autres di-anhydrides tel que l'anhydride d'acide pyromellitique (pf = $283\text{-}286^{\circ}\text{C}$) ont des points de fusion trop élevés pour être utiles (à de telles températures la résine a tendance à se vaporiser). Bien sûr, je ne suis pas limité à un seul type d'anhydride d'acide, de nombreux autres types étant solides. Néanmoins, les di- ou tri-anhydrides seront préférés parce qu'ils possèdent des temps de réaction très courts et produisent des polymères ayant de meilleures propriétés mécaniques que les résines thermoplastiques non-réticulées.

Aucun anhydride disponible sur le marché n'ayant exactement les propriétés désirées, nous avons effectué la synthèse, dans notre laboratoire, d'un tri-anhydride d'acide ayant un point de fusion élevé (pf = 221°C). Celui-ci, représenté figure V.4., a été nommé Tri[mellito-mellitate-anhydride] et est abrégé TTT³. Il se présente sous la forme d'un solide cristallin

³ La préparation de TTT est considérée comme une information confidentielle et ne sera pas révélée dans cette thèse. La synthèse a été effectuée en collaboration avec M. Gus Nichols de Diversified Chemistry Inc., Dickinson, TX.

d'une grande pureté⁴. Il est facilement réduit en poudre et dispersé dans une résine liquide. Son avantage vient non seulement de son haut point de fusion, mais aussi de la concentration de trois groupes anhydrides (un externe, deux internes) en une molécule relativement compacte⁵. Cette dernière propriété permet de réduire la quantité de matière solide introduite dans la résine et par conséquent de minimiser l'augmentation en viscosité qui en résulte.

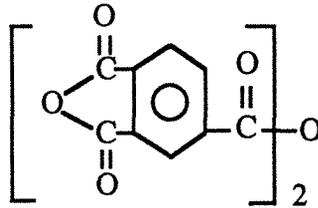


Figure V.4. TTT

Le TTT n'est pas une nouvelle molécule. Plusieurs articles et brevets anciens concernant sa synthèse ainsi que ses applications ont déjà été publiés [7, 8, 9, 10, 11, 12] avec pour certains des erreurs concernant le point de fusion [13, 14] indéniablement dues à des problèmes de purification comme j'ai pu le constater après avoir répété quelques unes des expériences mentionnées. Un dérivé proche est également mentionné dans un brevet allemand [15].

Le TTT a aussi l'étonnante et unique capacité de se scinder en deux anhydrides lorsque son anhydride externe réagit avec un groupe époxy ou hydroxyle pour former un mono- et un di-anhydride. Cette remarquable propriété permet non seulement de réduire le degré de réticulation, mais aussi de créer de nouvelles liaisons de Van Der Waals conduisant à une réduction du retrait supplémentaire. Cette réduction du retrait s'ajoute au changement de phase et donc à l'augmentation de volume qui accompagne la fusion et la subséquente réaction du cristal lors de la polymérisation (voir chapitre IV.).

V.2.4. Les catalyseurs

Les catalyseurs sont utilisés pour accélérer, mais aussi amorcer la polymérisation. Steinmann [16] a montré que le mélange sans catalyseur d'une époxy pure

⁴ La pureté de TTT est confirmée par l'étude de son spectre infrarouge (voir annexe).

⁵ On peut également définir cette molécule comme étant faible en poids-équivalent d'anhydride.

(BADGE⁶) avec un anhydride d'acide pur (HHPA⁷) ne développe aucune réaction durant une période de 24 heures à 100°C. Un catalyseur (acide ou basique) est donc nécessaire pour amorcer la polymérisation de produits purs. Deux classes de catalyseurs sont utilisées. Il s'agit, dans mes expériences, d'une amine tertiaire (catalyseur basique) et d'un catalyseur métallique (catalyseur acide). Le catalyseur métallique, Octoate Stanneux⁸ [17] abrégé Sn(Oct)₂, a été choisi pour son efficacité, même à de très faibles concentrations; diméthylbenzylamine⁹ (BDMA), le catalyseur à caractère basique, a quant à lui été choisi, car il est l'un des catalyseurs du type amine tertiaire le plus efficace.

L'utilisation de catalyseur du type Lewis tel que le trifluorure de bore ou les complexes de trifluorure de bore-amine tel que le trifluorure de bore-monoéthylamine ont le désavantage de déclencher, durant la polymérisation, une exothermicité rapide et incontrôlée conduisant à des décompositions thermiques [17]. Ces catalyseurs ne seront donc pas utilisés.

D'autres catalyseurs qui potentiellement peuvent être utilisés pour cette technique, se présentent sous la forme de solides à haut point de fusion. L'un de ces catalyseurs s'appelle dicyandiamide¹⁰ [18]; il est généralement utilisé dans les adhésifs dits à composant unique [19]. Ce solide a un point de fusion compris entre 209 et 211°C. Ce catalyseur, de façon identique au procédé de polymérisation développé pour la stéréolithographie, est inerte sous la forme solide et ne commence à réagir que vers 170°C (la réaction est très vigoureuse au-delà de son point de fusion). Malheureusement, il provoque lui aussi une exothermicité incontrôlable, incompatible avec mon système. Néanmoins, l'idée d'employer dans le futur un catalyseur de ce type au lieu d'un anhydride d'acide n'est pas à exclure.

V.3. Etude des propriétés physiques de la résine liquide

V.3.1. Introduction

Différentes compositions ont été testées en accord avec les rapports R1 et R2 décrits dans la section précédente afin de déterminer les changements de densité lors de

⁶ BADGE = diglycidyl éther de bisphénol-A.

⁷ HHPA = anhydride d'acide hexahydrophthalique.

⁸ 2-hexanoate d'éthyle stanneux de formule chimique C₁₆H₃₀O₄Sn ou Sn(Oct)₂, de poids moléculaire 405,1 est distribué par Sigma.

⁹ N,N-diméthylbenzylamine de formule chimique C₆H₅CH₂N(CH₃)₂, de poids moléculaire 135,21 et de point d'ébullition 183-184°C/765mm est distribué par Aldrich, Milwaukee, WI (USA).

¹⁰ Dicyandiamide est aussi commercialisé sous le nom scientifique cyanoguanidine.

la polymérisation (retrait), la viscosité des mélanges et la cinétique de réaction. Plus de détails ainsi qu'une analyse détaillée sont donnés dans les paragraphes suivants sur ces différentes techniques. Un résumé des principaux résultats bruts est donné table V.1. où un "+" indique la limite supérieure du rapport R et un "-" la limite inférieure, tandis que dans la colonne indiquant catalyseur, un "-" indique que la réaction a été faite sans catalyseur et un "+" indique le contraire.

Exp. n°	R1	R2	Catalyseur	Retrait (err. ≤1%)	Ea (KJ/mole)	Viscosité ¹¹ (mPa.s)	Type
2	-	-	-	2,0%	48,93	2137±142	Sans
6	+	-	-	2,9%	49,26	9570±806	Catalyseur
4	-	+	-	0,3%	49,45	14263±1453	
8	+	+	-	0,5%	53,14	>31065	
1	-	-	+	-2,5%	80,97	Idem	Sn(Oct) ₂ 1% (en poids) ¹²
5	+	-	+	0%	68,73		
3	-	+	+	-3,6%	68,29		
7	+	+	+	-5,0%	71,69		
9	-	-	+	2,3%	44,57	Idem	BDMA 1% (en poids)
10	+	-	+	2,4%	49,79		
11	-	+	+	0,6%	38,96		
12	+	+	+	-0,3%	42,79		

Table V.1.

¹¹ Ces résultats correspondent aux viscosités (à 25°C) des résines liquides chargées en particules de TTT dont les diamètres sont compris entre 106 et 125 µm.

¹² L'utilisation de Sn(Oct)₂ provoque un brunissement de la résine qui n'apparaît pas avec BDMA ou lorsque la polymérisation se fait sans catalyseur (ces dernières sont transparentes avec une légère coloration jaune pâle). Ces colorations sont souvent présentes lorsque l'on veut des polymérisations extrêmement rapides nécessitant des quantités élevées et inhabituelles de catalyseur et ne présentent aucun inconvénient.

V.3.2. Etude du retrait

V.3.2.1. Introduction

L'étude du retrait correspond à la comparaison entre la densité du système considéré avant et après polymérisation. Il faut néanmoins comprendre lors de la création d'une pièce en stéréolithographie que la façon dont le retrait apparaît est aussi importante que le retrait lui-même [20]. En effet, un retrait se développant en début ou en fin de cycle de polymérisation ne développera pas les mêmes tensions internes, et il est évident qu'un minimum de tension interne est préférable afin d'éviter la déformation des pièces¹³. Sur les machines les plus récentes, le retrait est directement compensé par l'ordinateur qui recalcule les dimensions de la pièce en fonction du retrait anticipé. Les précisions obtenues sont alors excellentes. C'est pourquoi, une résine présentant un faible retrait est désirable, mais n'est pas forcément une résine intéressante pour la stéréolithographie. L'étude de l'évolution du retrait ainsi que des tensions internes qui en résultent est délicate sur les systèmes polymérisant rapidement. Celle-ci n'a pas été développée dans cette étude préliminaire, mais devra sans aucun doute être considérée dans les travaux futurs.

V.3.2.2. Analyse des résultats

Le retrait volumique est représenté par la différence de densité entre un échantillon (d'environ 15g) polymérisé dans un petit moule en aluminium et la densité du liquide initial (mesurée à l'aide d'un pycnomètre); le résultat est converti en pourcentage. Toutes les valeurs des densités utilisées pour calculer le retrait ont été reproduites (à partir d'au moins trois essais) avec moins de 1% de différence entre elles. Si l'on inclue les problèmes d'étalonnage (principalement dûs aux variations de températures, pureté de l'eau, etc.), l'erreur pour le retrait est inférieure à 5%, excepté pour les échantillons polymérisés avec Sn(Oct)₂ où la vitesse de réaction est trop rapide pour permettre à l'air emprisonné lors de l'introduction de l'anhydride solide de s'échapper. En effet, une grande quantité d'air est introduite lors de l'incorporation de la poudre de TTT. Généralement, cet

¹³ Les résines commercialement disponibles pour la stéréolithographie (avec laser UV) présentent des retraits volumiques non négligeables. Cibatoool[®] SL XB 5170 (3D Systems) a un retrait total compris entre 5 et 6%. Somos[™] 2100 (Dupont), résultant en pièces flexibles et opaque, a un retrait de 2,1% et de 3% lorsque la polymérisation est totale, tandis que Somos[™] 3100, résultant en pièces dures et transparentes, a un retrait de 6,3% et de 6,6% lorsque la polymérisation est totale.

air est facilement libéré par un dégazage sous vide si la viscosité de la résine n'est pas trop élevée. Dans le cas d'une viscosité plus grande, le dégazage est effectué en chauffant légèrement le système à une température d'environ 50°C. Néanmoins, quelles que soient les précautions prises, une quantité d'air résiduelle est toujours présente. Celle-ci est faible et n'affecte en rien la densité du liquide (<1%). Cependant, lors de la polymérisation, la chaleur apportée au système ($\geq 150^{\circ}\text{C}$) provoque une dilatation de cet air qui se transforme en micro-bulles. Si, à ce stade, le système n'a pas encore atteint son point de gélification, les micro-bulles sont libérées (cas de la résine sans catalyseur ou avec le catalyseur BDMA). Par contre, si la résine a déjà gélifiée, les bulles emprisonnées grossissent jusqu'au maximum de l'exothermicité et entraînent la formation de multiples cavités (cas de la résine avec le catalyseur $\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Evidemment, les résultats concernant ce catalyseur ne seront pas considérés. L'expérience n° 12 est caractéristique de ce problème. Le polymère final comporte des bulles d'air et développe une expansion fictive (à comparer avec l'expérience n° 8).

Il est cependant raisonnable de considérer que le retrait est peu ou pas influencé par le type de catalyseur utilisé (par exemple, aux incertitudes près, les retraits entre les réactions avec et sans catalyseur BDMA sont considérés comme identiques). Les valeurs obtenues avec la résine polymérisant sans catalyseur peuvent donc être extrapolées aux réactions utilisant un catalyseur.

Un autre problème se pose lorsque les polymérisations en masse sont très rapides. Les réactions sont souvent incomplètes, car elles n'ont pas le temps nécessaire pour monter en température et atteindre la valeur critique de fusion de TTT. Il s'est avéré que dans toutes les formulations contenant $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, une partie des particules de TTT est restée sous la forme cristalline, TTT n'ayant pas le temps de fondre dans le mélange trop froid. Ceci semble, cependant, être un problème spécifique à la polymérisation en masse et ne devrait pas apparaître dans le procédé de stéréolithographie. Dans ce dernier, la température est imposée (sur une très petite quantité de résine) en un temps très court par l'intermédiaire du faisceau laser. La chaleur ainsi amenée par le laser, directement au cœur de la matière, est (quasiment) indépendante de l'exothermicité générée par la polymérisation de la résine.

V.3.2.3. Observation microscopique

Les problèmes précédemment développés sont illustrés par des photographies de surfaces d'échantillons polies prises à l'aide du microscope électronique à balayage. Les précautions nécessaires lors de la préparation et l'observation des échantillons ont été données dans un travail précédent [21].

Les photographies des expériences 2, 4, 6, 8, 9, 10 et 11 sont toutes identiques et ne sont représentées ici que par la photographie de l'expérience n° 8 (cf. figure V.5.). Cette photographie montre une surface absolument lisse à l'exception de quelques grains de poussière dont je me suis servi pour assurer la mise au point.

La photographie figure V.6. (expérience n° 1) révèle des cavités aux formes géométriques qui correspondent aux cristaux arrachés (ou dissous) durant le polissage, associés à des cavités aux formes plus rondes formées par des bulles d'air.

Les figures V.7.a et V.7.b montrent des photographies (expérience n° 7) où la quantité de bulles est beaucoup plus importante comme l'attestent également les valeurs du retrait de l'échantillon correspondant.

V.3.2.4. Influence de la concentration en catalyseur sur le retrait.

L'influence de la concentration en catalyseur sur le retrait est très faible et pour ainsi dire quasi-inexistante. En théorie, les seules influences du catalyseur sur le retrait sont de deux ordres: une meilleure polymérisation et une diminution de la température à laquelle la réaction s'effectue.

Ces deux effets étant contradictoires et très faibles, l'influence peut être considérée comme nulle ainsi que le prouve le graphe de la figure V.8.

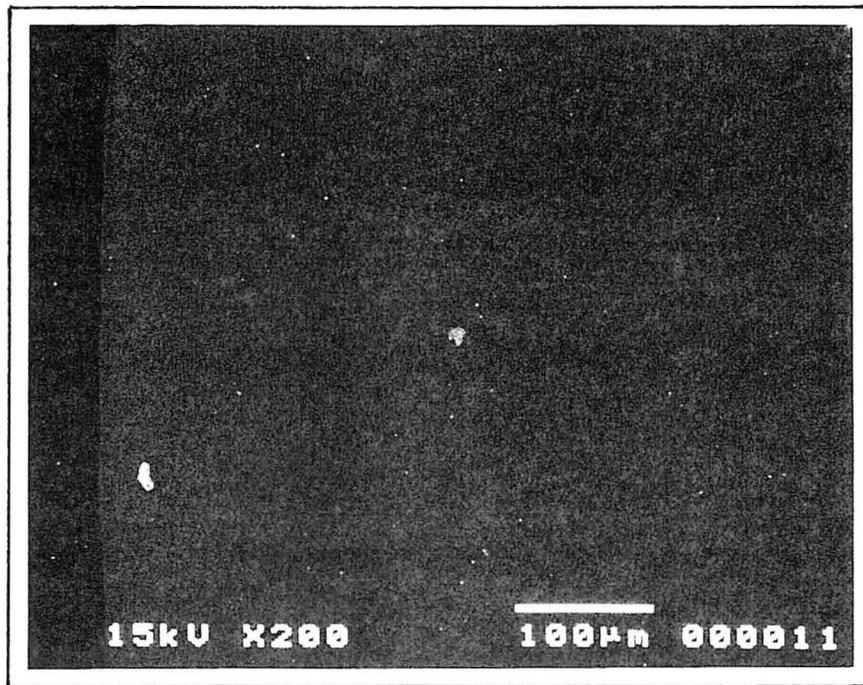


Fig. V.5.

Composition: exp. n° 8

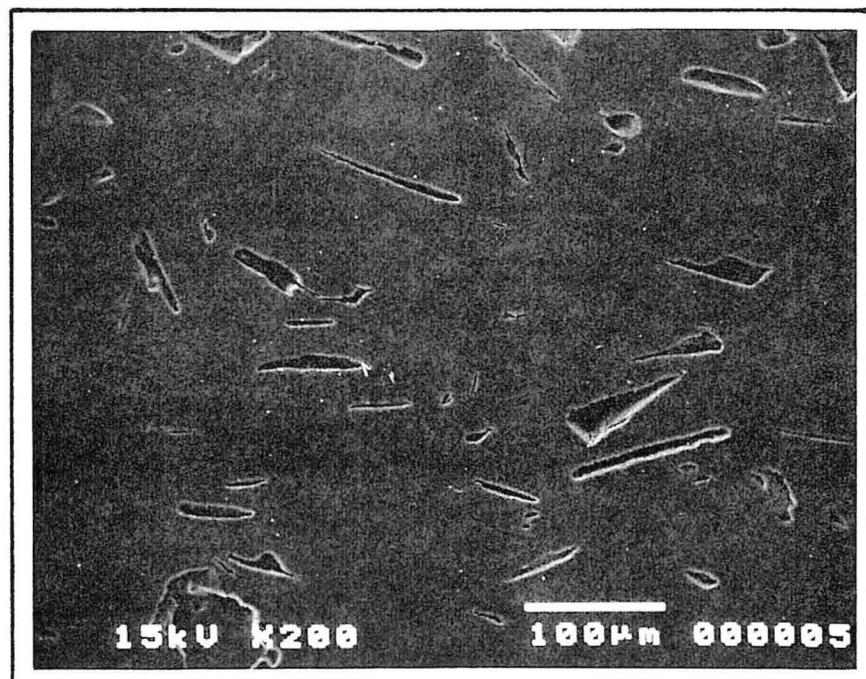
Surface Polie:

Aucune cavité n'est présente.

Fig. V.6.

Composition: exp. n° 1

Surface Polie

Cavités aux formes géométriques
résultant du déchaussement des
cristaux de TTT lors du polissage.

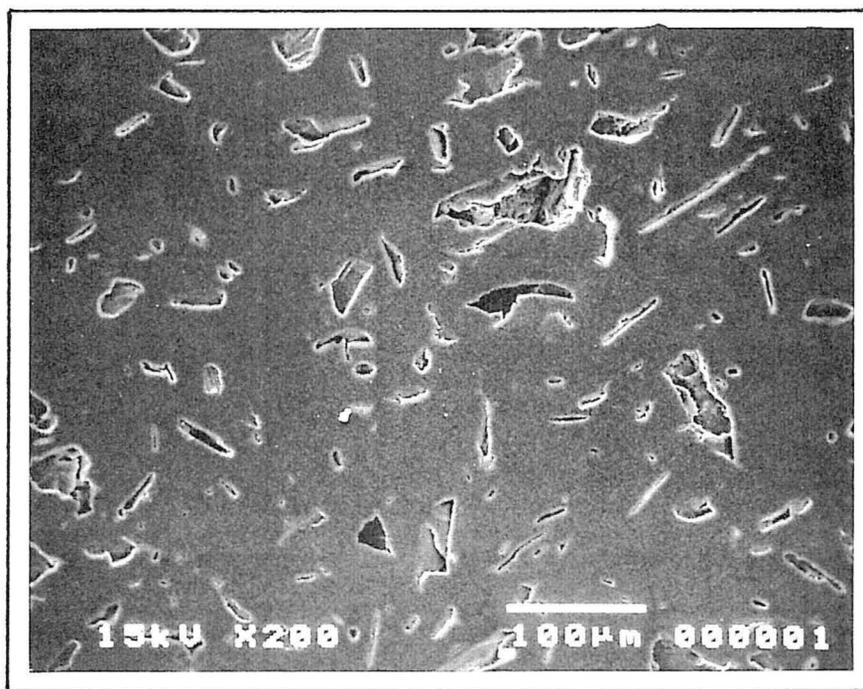
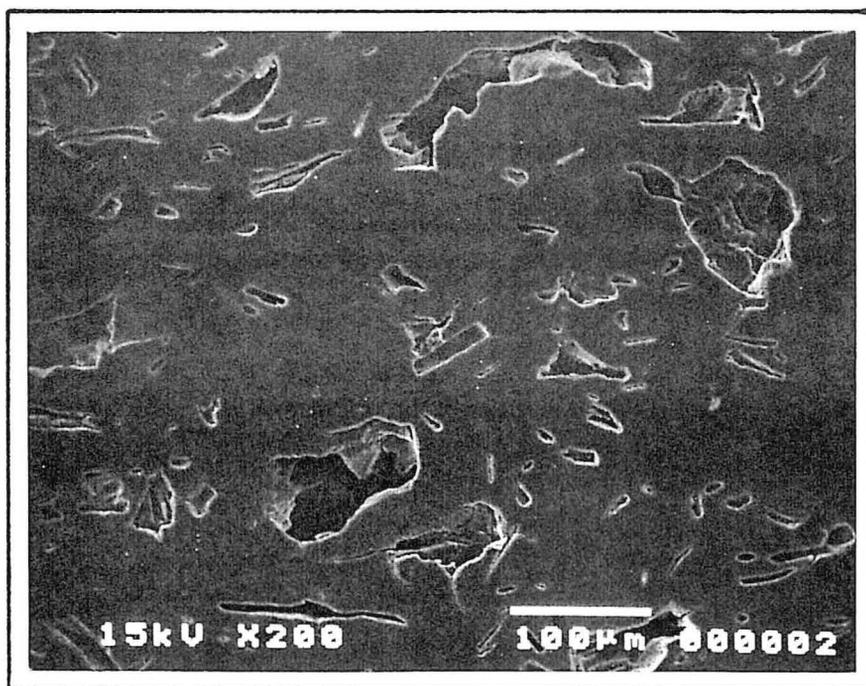


Fig. V.7.a.
Surface Polie
Composition: exp. n° 7
On notera la présence de
nombreuses bulles d'air en
plus des cavités dues à TTT.

Fig. V.7.b.
Surface Polie
Composition identique,
vue différente.



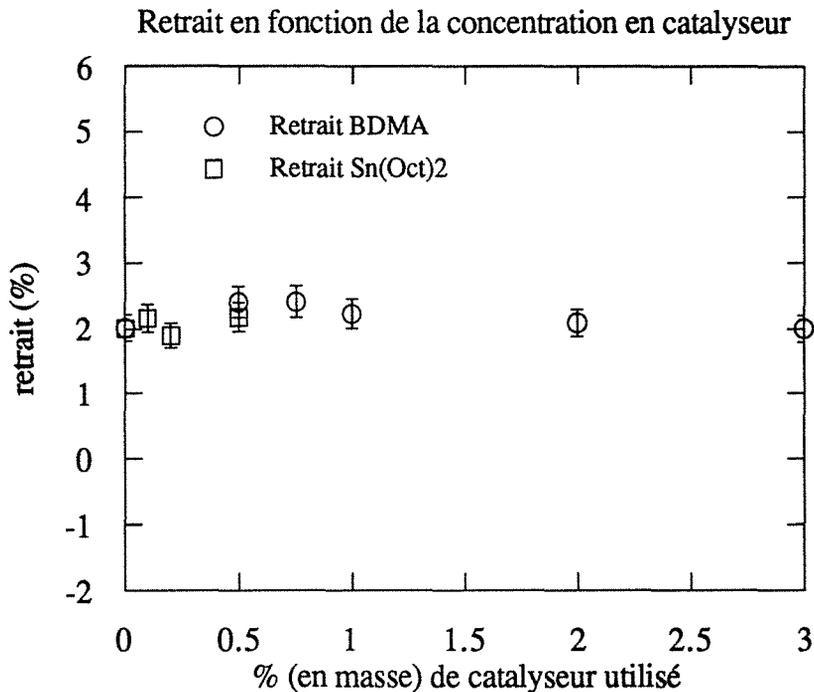


Figure V.8.

V.3.3 Étude de la viscosité

Les viscosités ont été mesurées sur un viscosimètre Brookfield Cône/plan¹⁴. Avant de mesurer la viscosité des mélanges contenant le solide TTT, j'ai effectué une série de mesures sur le liquide seul afin de déterminer ses caractéristiques physiques et de savoir notamment si celui-ci est Newtonien ou non-Newtonien (thixotropique, rhéopexique, plastique, etc.). Pour cela, j'ai effectué des mesures de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement (shear rate) ainsi que la vitesse de cisaillement en fonction de l'effort de cisaillement (shear stress) [22, 23]. Les résultats (cf. figure V.9.) montrent sans ambiguïté que la résine liquide support du TTT affiche un caractère Newtonien dans la gamme de vitesses de cisaillement proposée.

¹⁴ Viscosimètre Brookfield équipé d'un cône CP-52 (d'angle 3°) de capacité 0,5 ml régulé en température par un bain thermostaté.

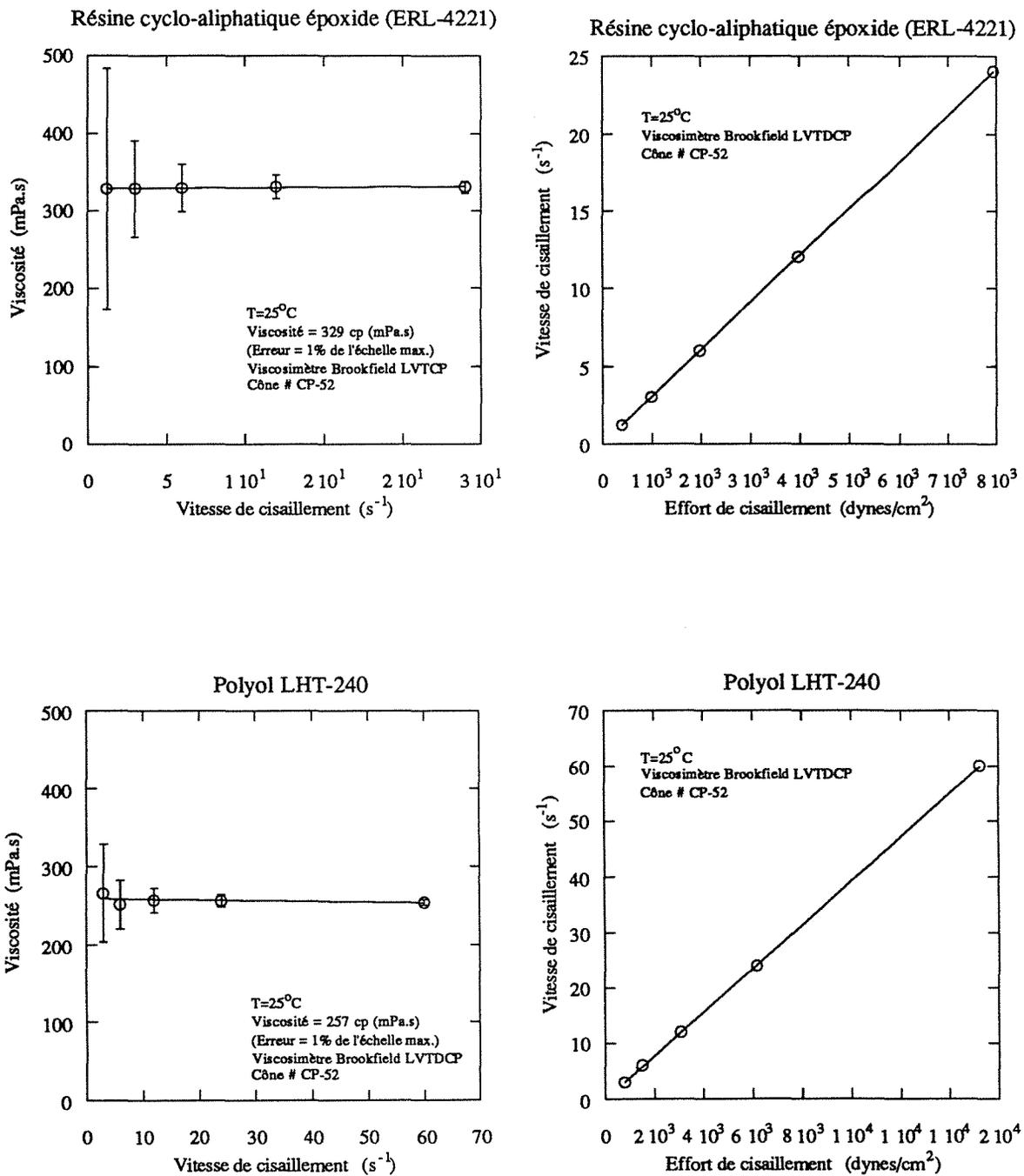


Figure V.9. Etude de la rhéologie des liquides

De plus, la viscosité du mélange ne montre aucune anomalie quelles que soient les proportions utilisées comme le montre la figure V.10.

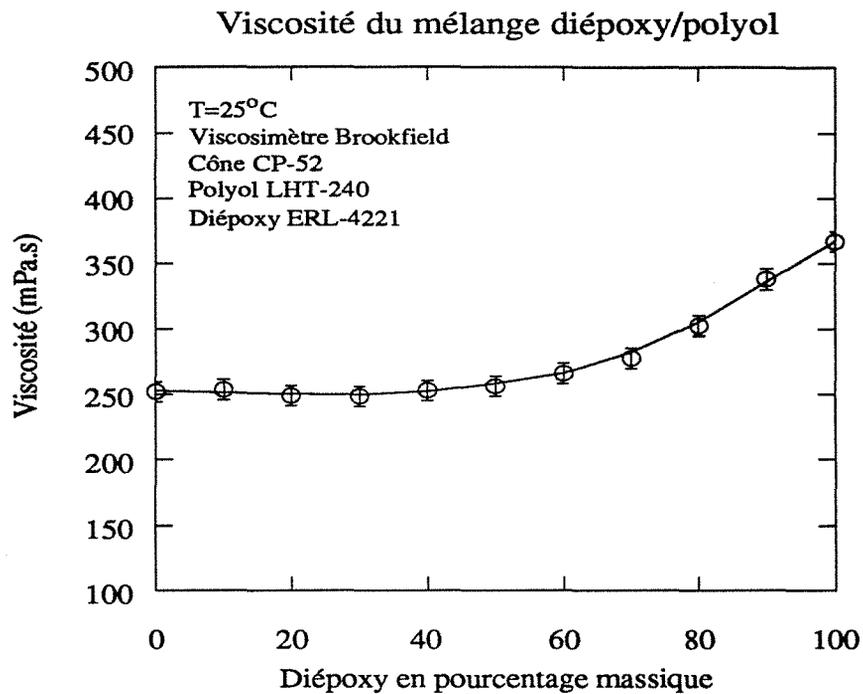


Figure V.10.

La viscosité d'un mélange particulier (le mélange étudié ici correspond au mélange utilisé dans l'expérience n° 2, c'est-à-dire aux limites inférieures de R1 et de R2) en fonction de la température suit parfaitement l'équation d'Andrade [24, 25, 26] qui postule que

$$\eta = A 10^{B/T(K)} .$$

Si l'on définit le logarithme visant à accéder aux variables A et B comme:

$$\log \eta = \log A + \frac{B}{T(K)} ,$$

et que l'on applique cette équation aux valeurs du mélange utilisé dans l'expérience n° 2 (voir Table V.1. page 117 ou note 24 au bas de la page 139):

$$\log\eta = -5,8526 + \frac{2463,3}{T(K)},$$

on obtient $A = 1,40 \cdot 10^{-6}$ et $B = 2463$ avec un coefficient de corrélation $R = 0,999$; ce qui est excellent.

Convaincu à la vue de ces résultats que la résine liquide affiche un caractère Newtonien quelles que soient les conditions, je n'ai pas effectué ces tests pour les autres mélanges et ai supposé que les résultats seraient similaires. Je me suis plutôt orienté vers l'étude de la viscosité des résines liquides lorsqu'elles sont chargées en particules de TTT solides.

Les résultats obtenus avec la même résine support (exp. n° 2), mais chargée de particules de TTT ayant des diamètres compris entre 106 et 125 μm , sont montrés figure V.11. Il est clair que l'introduction de TTT augmente considérablement (environ 10 fois) la viscosité apparente du mélange. Autour de 50-60°C, il apparaît néanmoins que les viscosités sont dans des limites compatibles avec l'usage des techniques de stéréolithographie (viscosité < 500 mPa.s). D'un autre point de vue, l'utilisation d'une pâte semi-liquide n'est pas à exclure et peut même apporter certains avantages tel que, par exemple, le support de la pièce dans le bain de résine ou encore la précision du tracé (absence de mouvement dans le fluide porteur, etc.).

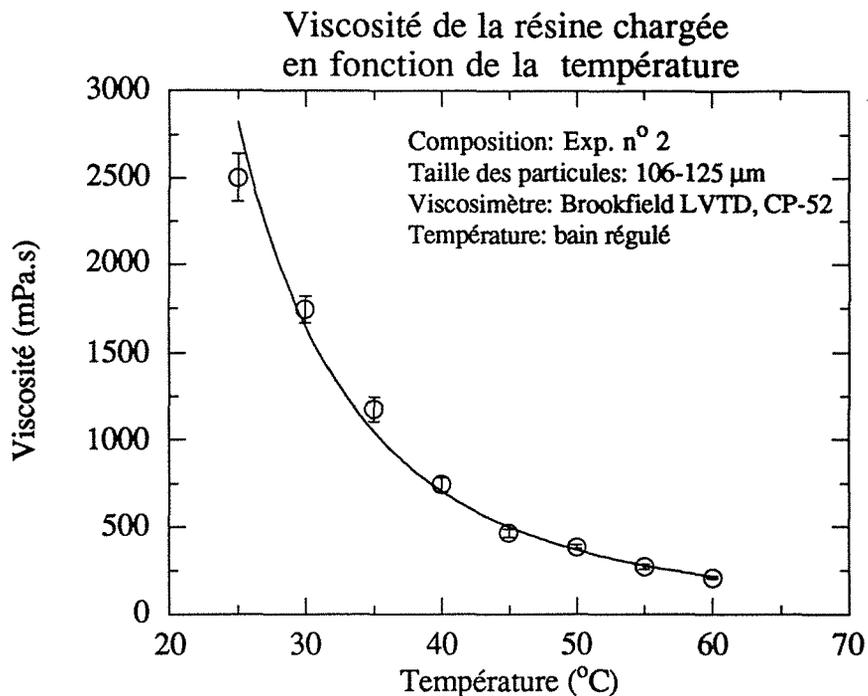


Figure V.11.

V.3.4. Influence de la taille des particules de TTT sur la viscosité

L'influence de la taille des particules de TTT sur la viscosité apparente du mélange est décisive. Il va sans dire que la précision de la méthode est intimement liée à la taille des particules et que c'est cette précision qui fixe prioritairement la limite supérieure de la taille des particules. En conséquence, la viscosité qui en résulte est une donnée difficilement modifiable.

L'appareillage nécessaire pour tamiser ma poudre dans de bonnes conditions n'étant pas à ma disposition, je n'ai pu que grossièrement¹⁵ séparer ma poudre en cinq classes à l'aide de tamis standards. Les tailles obtenues sont les suivantes (avec ϕ le diamètre):

¹⁵ Seules des techniques utilisant des séparations centrifuges (technique des cyclones) permettent de séparer de façon efficace des particules de diamètre inférieure à 100 μm . De plus TTT est sensible à l'humidité et des précautions doivent être prises afin de limiter le contact avec l'air. J'ai donc manuellement tamisé dans une boîte à gants ma poudre en cinq classes.

1. $\phi > 150 \mu\text{m}$
2. $125 < \phi < 150 \mu\text{m}$
3. $106 < \phi < 125 \mu\text{m}$
4. $90 < \phi < 106 \mu\text{m}$
5. $\phi < 90 \mu\text{m}$

Les résultats obtenus (cf. figure V.12.) semblent montrer une tendance à l'augmentation de la viscosité avec la diminution du diamètre des particules de TTT, mais le nombre de mes données est beaucoup trop faible pour considérer ce résultat comme étant significatif.

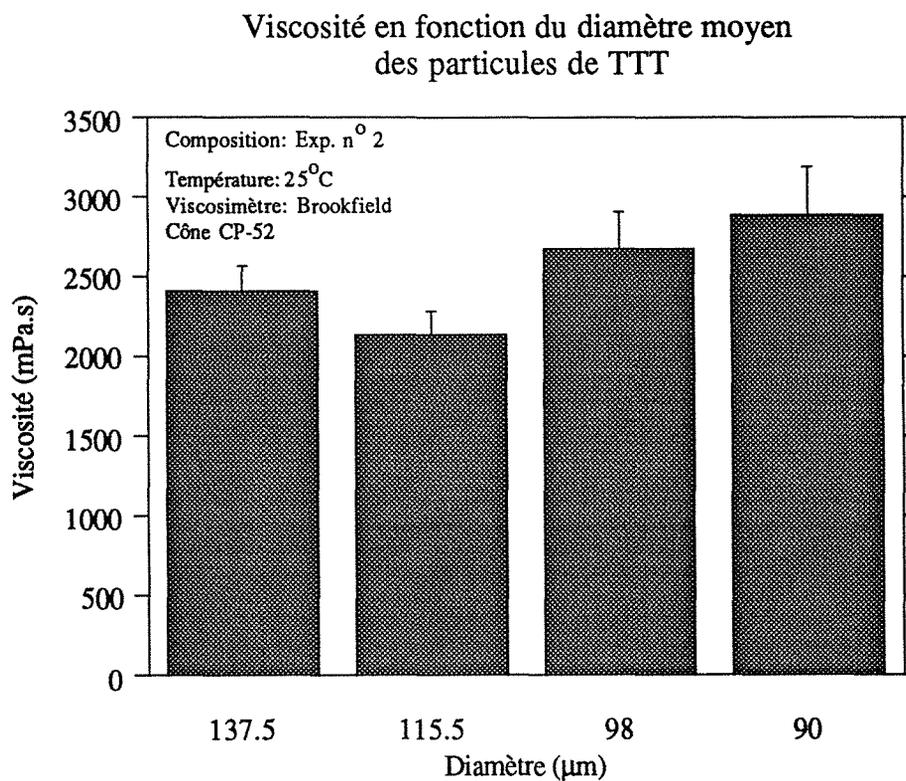


Figure V.12.

V.4. Etude de la "cinétique" de polymérisation

V.4.1. Introduction

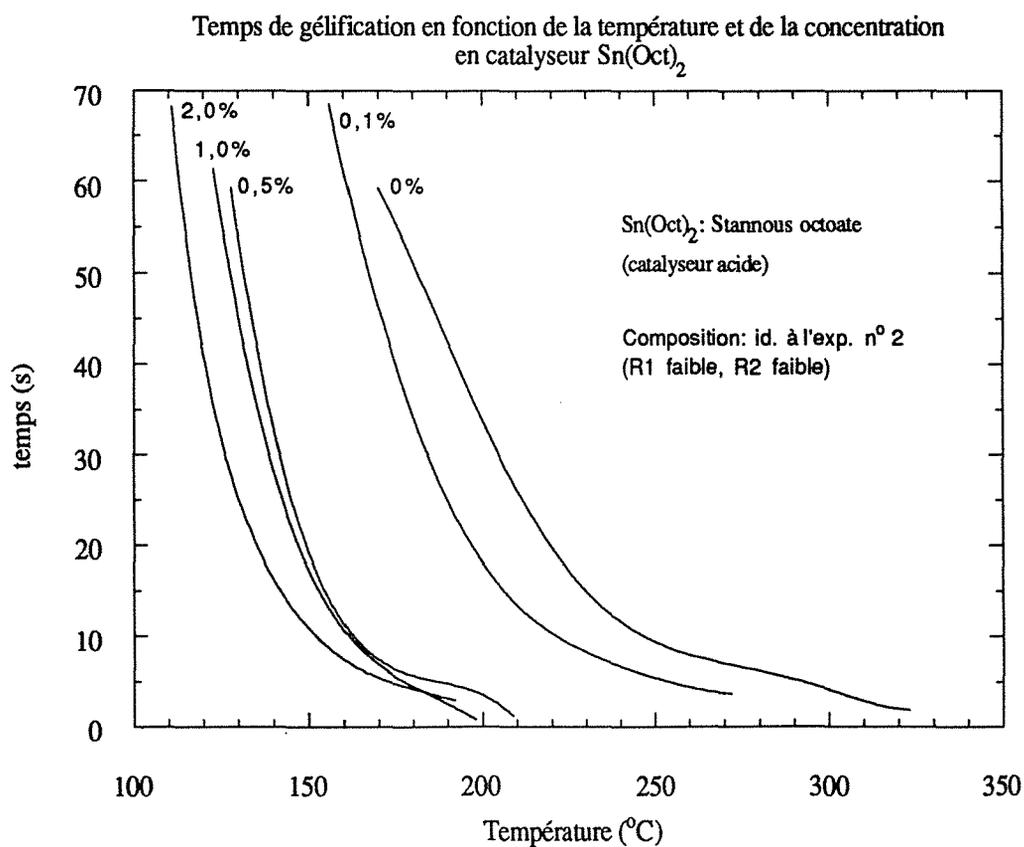
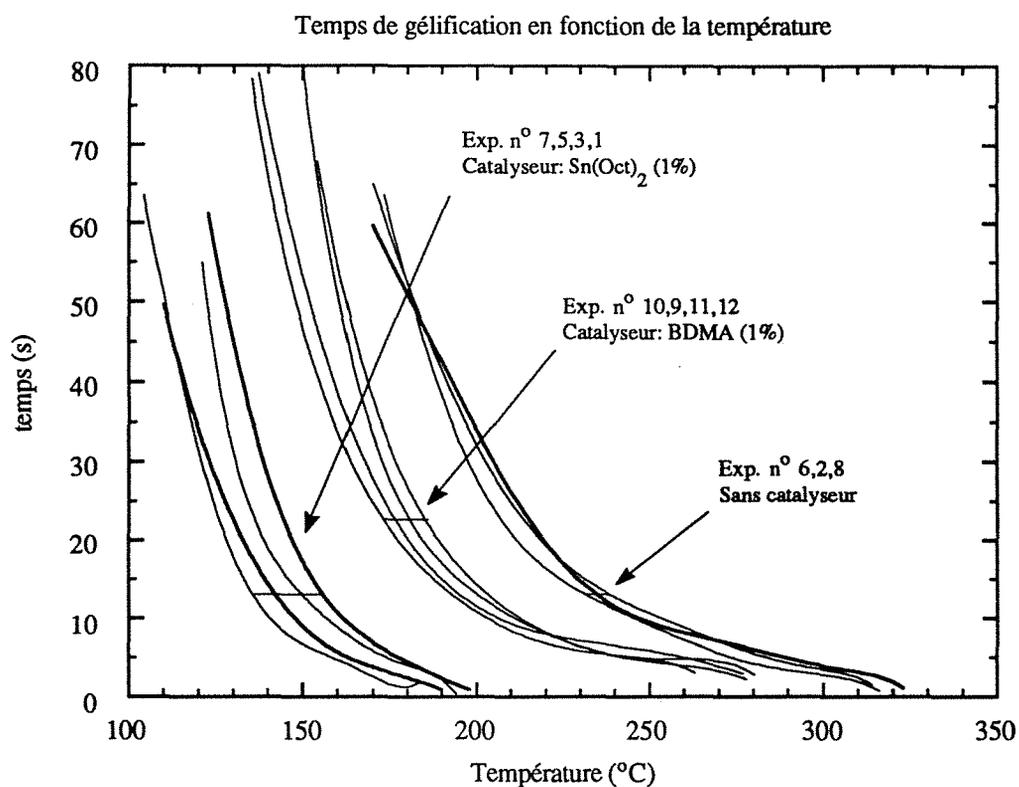
De nombreuses études ont été publiées sur la chimie des époxy, mais peu d'entre elles reportent la cinétique de polymérisation [27, 28, 29] et la plupart de ces publications concernent la réaction avec les amines, très rarement avec les anhydrides d'acides. La cinétique est en effet très différente suivant les composés, le catalyseur ou la température. Elle est aussi très complexe et quasiment impossible à généraliser sans simplifications drastiques. J'ai donc décidé de mesurer les valeurs spécifiques de mes systèmes époxy / anhydride d'acide afin d'avoir un accès direct à la vitesse de polymérisation et autres paramètres cruciaux tels que les énergies d'activations.

V.4.2. Détermination du temps de gélification

V.4.2.1. Procédure

Comme aucune donnée relative à mon système n'est disponible, j'ai développé une série d'expériences relativement simples permettant de déterminer le temps de gélification lorsque la résine est maintenue à des températures quasi-isothermes. L'étude de la cinétique à différentes températures est importante, car, comme l'ont montré Osinski et Mazione [30] sur un système époxy-amine, le mécanisme de polymérisation et par conséquent la cinétique peuvent varier lorsque celles-ci changent.

Afin de garder une température uniforme, seule une petite quantité de résine (une goutte) est polymérisée sur une plaque chauffante dont la température est réglée à l'aide d'un thermocouple. La transition du liquide au gel est déterminée manuellement à l'aide d'une spatule tandis que le temps est enregistré à l'aide d'un chronomètre. Une moyenne de 50 à 80 points est enregistrée pour chaque courbe. Les figures V.13., V.14. et V.15. donnent les temps de gélification avec ou sans catalyseur et pour des concentrations en catalyseur comprises entre 0 et 3%.



Figures V.13 et V.14.

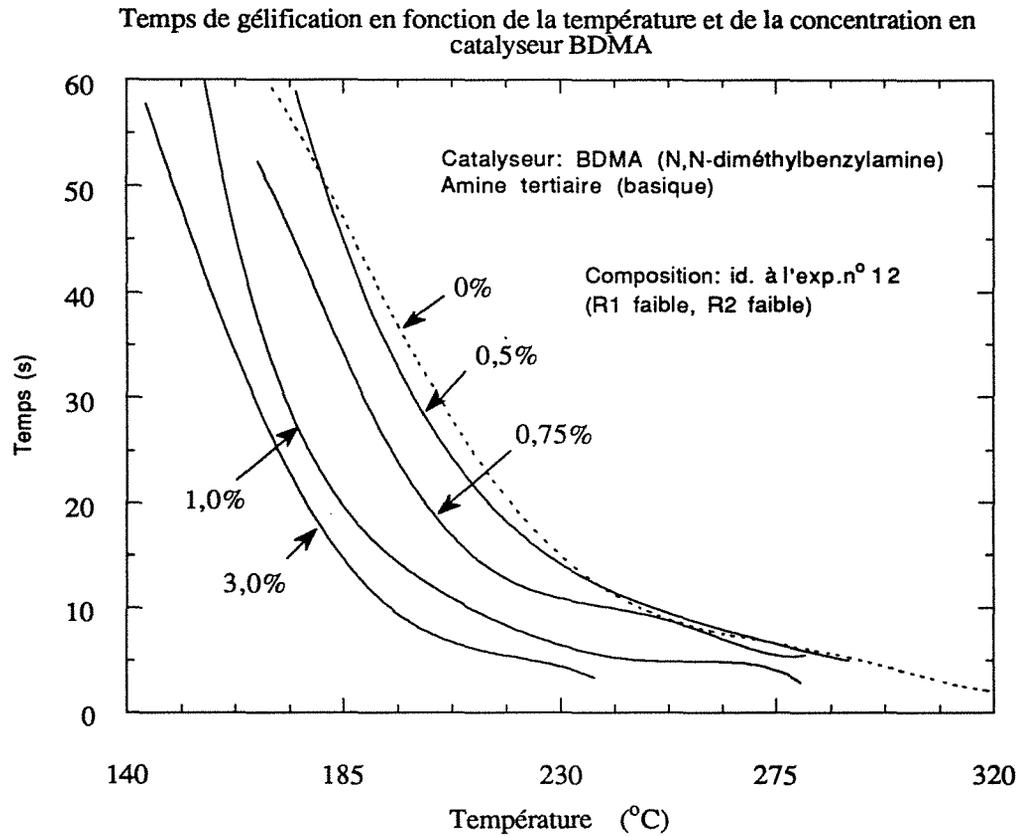


Figure V.15

V.4.2.2. Calcul de l'énergie d'activation, E_a

L'énergie d'activation d'une réaction peut être calculée par différentes techniques [31] (analyse spectroscopique, mesure rhéologique, mesure de la conductivité électrique, analyse thermique différentielle, etc.). J'ai calculé l'énergie d'activation (noté E_a) à l'aide de l'équation décrivant le taux de gélification en fonction de la température et du temps,

$$\frac{d\alpha}{dt} = A f(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

avec $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ qui correspond à l'équation simplifiée de $f(\alpha)=\alpha^m(1-\alpha)^n$ [32] où A , m et n sont des constantes, $R=8,3143$ J/K.mol et α est le taux de conversion en gel. Après intégration, cette équation donne le temps de gélification, t_{gel} , en fonction de l'inverse de la température et par l'intermédiaire de la mesure de la pente, donne accès à la valeur E_a (loi d'Arrhenius).

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= A (1-\alpha)^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \\ \Leftrightarrow \int_{\alpha_0}^{\alpha_c} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} &= A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \int_0^{t_{gel}} dt = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) t_{gel} \\ \Leftrightarrow \left[\frac{-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right] &= A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) t_{gel} \quad \text{avec } n \neq 1 \\ \Leftrightarrow \text{Avec } \alpha_0 = 0 \text{ à } t = 0, [(1-\alpha_c)^{1-n} - 1] &= (n-1) A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) t_{gel} \\ \Leftrightarrow \ln \left[\frac{(1-\alpha_c)^{1-n} - 1}{(n-1) A} \right] &= -\frac{E_a}{RT} + \ln t_{gel} \\ \Leftrightarrow \ln t_{gel} &= \frac{E_a}{RT} + \ln \left[\frac{(1-\alpha_c)^{1-n} - 1}{(n-1) A} \right] \end{aligned}$$

A titre d'exemple, les graphes figures V.16. et V.17. donnent une idée des résultats bruts et de la façon dont ils sont traités pour l'expérience n° 4. Le premier graphe donne les temps de gélification en fonction de la température et la deuxième figure correspond aux mêmes valeurs, mais sur un graphe donnant l'inverse de la température en fonction du logarithme népérien (naturel) et où E_a est déterminé par l'intermédiaire du calcul de la pente.

Les énergies d'activation E_a reportées précédemment table V.1. (page 117) apparaissent comme étant quasi-indépendante de la composition et de la température, mais varient en fonction du catalyseur utilisé. Cette observation est en bon accord avec la théorie qui définit E_a comme une énergie uniquement fondée sur le mécanisme de polymérisation.

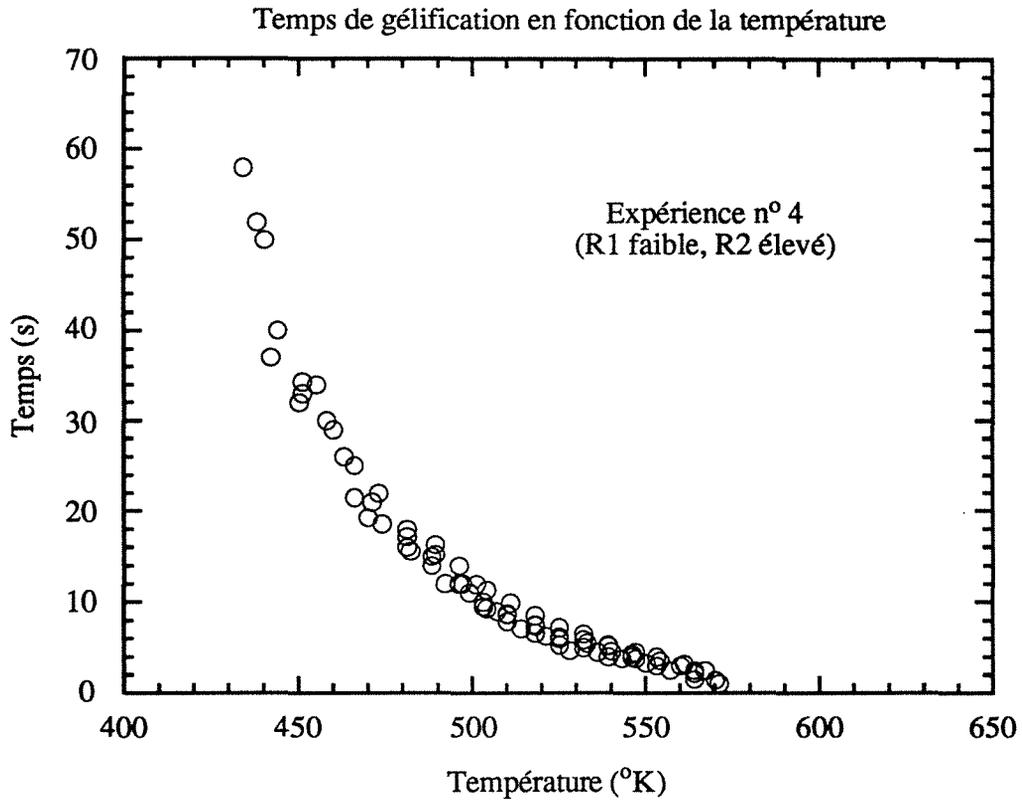


Figure V.16.

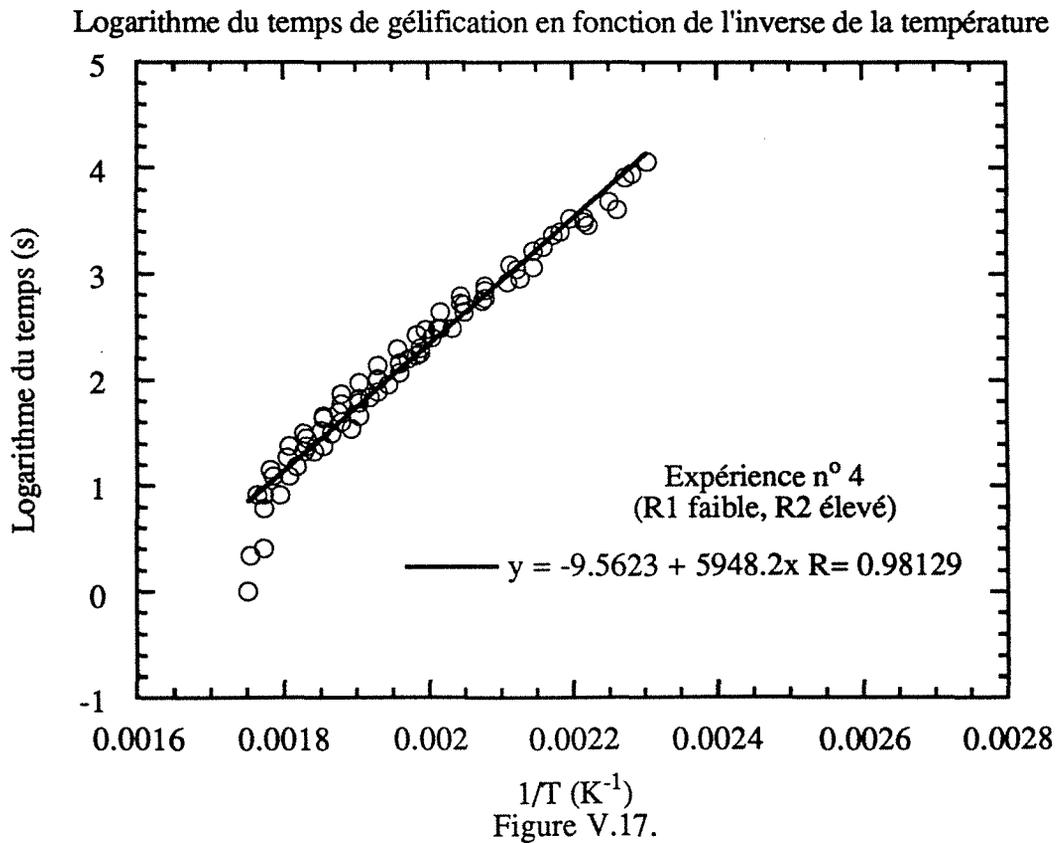


Figure V.17.

V.4.2.3. Discussion

La synthèse des valeurs du tableau V.1. donne les résultats suivants:

Sans catalyseur: $E_a = (50,19 \pm 1,97)\text{kJ/mol}$ à 4% près
 Sn(Oct)₂: $E_a = (72,42 \pm 5,90)\text{kJ/mol}$ à 8% près
 BDMA: $E_a = (44,03 \pm 4,50)\text{kJ/mol}$ à 10 % près

Ces valeurs ont un ordre de grandeur en accord avec les valeurs précédemment publiées pour des systèmes époxy-amines. Feve [33] indique des valeurs d'énergie d'activation entre 61 et 67 kJ/mol pour un système aliphatique diépoxy - diamine¹⁶. Senhaji et Harran [34] ont trouvé pour le système diglycidyl éther de bisphénol A / diaminodiphénylméthane une énergie d'activation de 56,9 kJ/mol. Kamal [35] a utilisé un modèle incluant simultanément deux énergies d'activation (61,97 kJ/mol et 48,15 kJ/mol) pour un système époxy-amine¹⁷ difficilement comparable au mien, néanmoins d'un même ordre de grandeur. On citera enfin, à titre comparatif, les travaux de Kamal et Sourour [36] qui ont mesuré une énergie d'activation de 78,3kJ/mol pour un système polyester¹⁸.

Il apparaît que la réaction utilisant le catalyseur acide Sn(Oct)₂ a une énergie d'activation qui est bien supérieure à BDMA ou à la réaction sans catalyseur. Celui-ci conduit d'ailleurs aux vitesses de réaction les plus rapides. Il est de plus très efficace, même à de très faible concentration (cf. figure V.14.). Cette différence d'énergie d'activation reflète un mécanisme de polymérisation différent. Les énergies d'activation entre la polymérisation sans et avec un catalyseur basique est trop faible et les données trop peu nombreuses pour tirer une conclusion sur les mécanismes de polymérisation.

Bien que l'impact soit faible, il est également possible de changer E_a dans chaque classe de catalyseur en variant la composition du mélange. Pour augmenter E_a , il faut:

Sans catalyseur: diminuer la teneur en époxy;
 diminuer la teneur en triol; (R1 élevé, R2 élevé)
 augmenter la teneur en anhydride d'acide.

¹⁶ Le système se compose de 1,4-butanediol-diglycidyl éther et 1,6-hexanediamine.

¹⁷ Le système se compose de diglycidyl éther de bisphénol A (Dow DER-332) et de m-phénylène diamine.

¹⁸ Le système se compose d'anhydride d'acide phtalique, d'anhydride d'acide maléïque et de propylène glycol.

Catalyseur Sn(Oct) ₂ :	augmenter la teneur en époxy; augmenter la teneur en triol; (R1 faible, R2 faible) diminuer la teneur en anhydride d'acide.
Catalyseur BDMA:	diminuer la teneur en époxy; augmenter la teneur en triol; (R1 élevé, R2 faible) garder constante la teneur en anhydride d'acide.

V.4.3. Durée de fusion des particules de TTT

Au vu des différents paramètres, il a été conclu que l'évaluation de la durée de fusion des particules serait primordiale pour la compréhension du procédé. La durée de fusion de l'extérieur vers l'intérieur d'une sphère solide a été calculée à l'aide d'une approximation analytique. Les méthodes utilisant des approximations sont limitées à des informations qualitatives plutôt que quantitatives [37]. L'approximation de quasi-stationnarité utilisée consiste à remplacer l'équation de conduction de la chaleur par l'état stationnaire $T_{xx}=0$, tandis que l'on permet le déplacement du front de fusion [38]. L'hypothèse physique de base de cette méthode est que l'on néglige la chaleur sensible¹⁹ devant la chaleur latente, ce qui revient à supposer que le nombre de Stefan²⁰, St , tend vers zéro [39].

¹⁹ La chaleur sensible se définit comme $= \int_{T_m}^T c(T)dT$.

²⁰ Le nombre de Stefan correspond à $St = \frac{c \Delta T}{L}$ avec L la chaleur latente (kJ/kg), c la chaleur spécifique (kJ/kg°C) et où $\Delta T = (T_m - T)$.

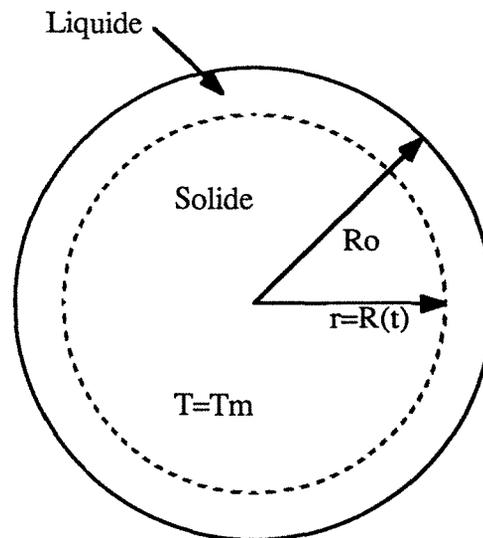


Figure V.18.

Si l'on considère une particule de TTT comme étant une sphère de rayon R_0 initialement solide à T_m ²¹ (cf. figure V.18.), la température de fusion, le chauffage uniforme de sa surface entraînera un front de fusion à symétrie sphérique, $r = R(t)$, se propageant vers l'intérieur à partir de $r = R_0$, la partie solide se trouvant entre $0 \leq r < R(t)$ et le liquide entre $R(t) < r \leq R_0$. Si l'on suppose que les propriétés physiques de la particule restent constantes, l'équation de la chaleur dans le liquide s'écrit²²

$$\rho C_L T_t = \frac{k_L}{r^2} [r^2 T_r]_r, \quad R(t) < r < R_0, \quad t > 0,$$

dont la solution dans l'état stationnaire est simplement

$$T(r,t) = \frac{A}{r} + B, \quad A, B \text{ indépendant de } r.$$

L'approximation de stationnarité entraîne une distribution de température à tout moment et on cherche $A(t)$ et $B(t)$ telles que les conditions aux limites soient satisfaites. Les conditions aux interfaces ont ici une forme standard:

$$T(R(t),t) = T_f, \quad \rho L R'(t) = -k_L T_r(R(t)^+,t), \quad t > 0,$$

²¹ Supposer le système comme étant solide à sa température de fusion est équivalent à poser l'hypothèse que la chaleur latente du solide est nulle.

²² ρ = masse volumique (kg/m^3); k = conductivité thermique (kJ/m s K); c = chaleur spécifique ($\text{kJ/kg } ^\circ\text{C}$); r = rayon (m); T = température (K).

La fusion due à une température extérieure imposée s'écrit:

$$T(R_0, t) = T_L(t) > T_f, \quad t > 0$$

cela qui nous conduit à [38]

$$T^{qs}(r, t) = T_f + [T_L(t) - T_f] \frac{1 - \frac{R^{qs}(t)}{r}}{1 - \frac{R^{qs}(t)}{R_0}}, \quad R^{qs}(t) \leq R_0, \quad t > 0$$

et $R^{qs}(t)$ satisfait l'équation cubique

$$2 \left[\frac{R^{qs}(t)}{R_0} \right]^3 - 3 \left[\frac{R^{qs}(t)}{R_0} \right]^2 + 1 = \frac{6k_L}{\rho L R_0^2} \int_0^t [T_L(s) - T_f] ds.$$

Ce qui revient à dire que lorsque $T_L(t) \equiv T_L$, la sphère de rayon R_0 sera fondue aussi tôt que

$$t_{\text{fusion}}^{qs} = \frac{\rho L}{6k_L(T_L - T_m)} R_0^2.$$

On pose les hypothèses suivantes: la température du liquide autour des particules est de 200°C (423K), la fusion (ou dissolution) commence autour de 150°C (473K) et les valeurs numériques des variables sont les suivantes:

$$R_0 = 60 \mu\text{m} = 60 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$\text{Hypothèse}^{23}: \rho = \rho_L = \rho_s = 1,57 \text{ g/ml} = 1570 \text{ kg/m}^3$$

Remarque: La conductivité thermique ainsi que la chaleur latente de fusion sont des approximations grossières, car je n'ai trouvé aucune valeur pour un composé similaire au TTT.

²³ La validité des hypothèses et approximations est discutée par Alexiades [38].

$$k_{liq} = \lambda = 0,2 \text{ W/m.K}$$

$$L = \lambda = 50 \text{ cal/g} = 209 \text{ J/g} = 209 \text{ kJ/kg}$$

Le temps nécessaire pour fondre une particule est donc:

$$t = \frac{1570 \times 209 \cdot 10^3}{6 \times 0,2 (473 - 423)} \times (60 \cdot 10^{-6})^2 = 0,02 \text{ s.}$$

Comme l'approximation de quasi-stationnarité ignore complètement la chaleur sensible, la totalité de la chaleur est utilisée pour le changement de phase. On s'attend donc à ce que l'approximation surestime (car elle accélère le procédé de changement de phase) la position réelle de l'interface lors de la fusion du solide. Cette surestimation qui permet d'obtenir la limite supérieure de profondeur de fusion correspond à une sous-estimation du temps de fusion réel (i.e. $t_{\text{fusion}}^{\text{QS}} < t_{\text{fusion}}$) mais malheureusement, aucune estimation de l'erreur n'est connue. On peut conclure que l'ordre de grandeur du temps de fusion de la particule est comprise entre 10 et 100 ms.

Comme je le soulignais précédemment, ces résultats ne sont valides que dans le cas d'un chauffage conventionnel. Il est vraisemblable que le laser permettra de chauffer le matériel beaucoup plus rapidement et dans ce cas le potentiel de Sn(Oct)₂ pourra être pleinement utilisé.

V.5. Etude des problèmes liés à la sédimentation

V.5.1. Distance entre les particules solides

En première approximation, il est possible de considérer un système cubique. On se rend évidemment bien compte que les diagonales représentent des distances plus importantes que les côtés, néanmoins comme je le montrerai par la suite, l'approximation globale n'est pas si mauvaise (pour obtenir un ordre de grandeur).

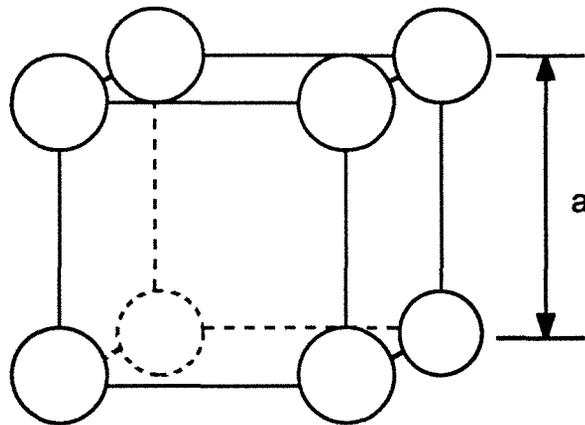


Figure V.19. Réseau cubique

Si l'on considère que les particules sphériques sont aux sommets d'un réseau cubique de côté "a" comme le montre la figure V.19., on obtient:

$$a^3 = \frac{4 \rho_1}{3M_1} \pi R_0^3 \left(\frac{M_1}{\rho_1} + \frac{M_2}{\rho_2} + \frac{M_3}{\rho_3} \right)$$

$$a = R_0 \sqrt[3]{\frac{4 \rho_1}{3 M_1} \pi \left(\frac{M_1}{\rho_1} + \frac{M_2}{\rho_2} + \frac{M_3}{\rho_3} \right)}$$

L'application de cette formule aux valeurs numériques de l'expérience n° 2²⁴ permet d'obtenir

$$a = 60 \cdot 10^{-4} \sqrt[3]{\frac{4}{3} \frac{1,57}{3,66} \pi \left(\frac{5,0}{1,021} + \frac{6,9}{1,175} + \frac{3,66}{1,57} \right)} = 1,719 \cdot 10^{-2} \text{cm}$$

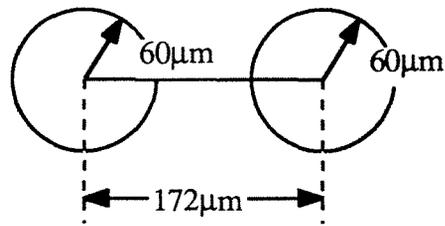
soit une distance "a" entre les centres des particules de 172 μm ou encore, après le retrait de la valeur des deux rayons, une distance entre particules de 52 μm .

²⁴ Expérience n° 2.

Masse époxy = 6,9g, $\rho = 1,175$ à 25°C

Masse triol = 5,0g, $\rho = 1,021$

Masse TTT = 3,7g, $\rho = 1,57$ et $d = 120 \mu\text{m}$.



En fait, les particules ont une structure plus complexe que celle décrite. Je considère dans un premier temps que les particules sont toutes sphériques, de diamètres identiques et ont un facteur d'empilement (packing factor) ϕ défini par

$$\phi = \frac{V_{\text{part.}}}{V_{\text{part.}} + V_{\text{liq.}}}$$

Si l'on étudie un réseau cubique dont les particules se touchent, le facteur d'empilement est $\phi_d = \pi/6 = 0,5236$ (cas particulier de mon approximation initiale), un empilement dans un réseau tétraédrique a un facteur $\phi_d = \sqrt{2} \pi/6 = 0,7405$ (empilement maximum) tandis qu'un empilement laissé au hasard aura un facteur $\phi_d = 0,639^{25}$ proche de la moyenne des deux facteurs précédents²⁶ [40].

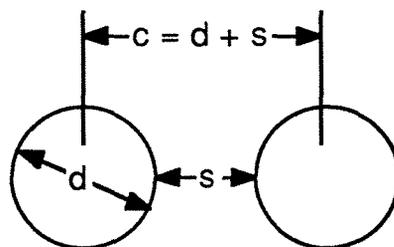


Figure V.20.

Si l'on se réfère à la figure V.20., il est possible de montrer que $\phi_c c^3 = \phi_d d^3$, avec ϕ_c le facteur d'empilement lorsque les particules ne se touchent pas. Ceci nous donne la relation suivante:

$$c = \sqrt[3]{\frac{\phi_d d^3}{\phi_c}} = d \sqrt[3]{\frac{\phi_d}{\phi_c}}$$

²⁵ Les expériences menées par T. C. Patton [40] ont montré qu'un empilement laissé au hasard (entassement) de sphères de tailles identiques conduit à un facteur d'empilement $\phi_d = 0,639$.

²⁶ La moyenne des deux précédents facteurs est 0,632.

L'application de cette relation aux valeurs numériques de l'expérience n° 2 dans le cas d'un empilement lié au hasard donne: $\phi_c = 0,1795$ et $c = 184 \mu\text{m}$, soit une distance s entre particules de $64 \mu\text{m}$. Le graphe (cf. figure V.21.) donne la distance entre les centres des particules en fonction de la composition et de la taille des particules.

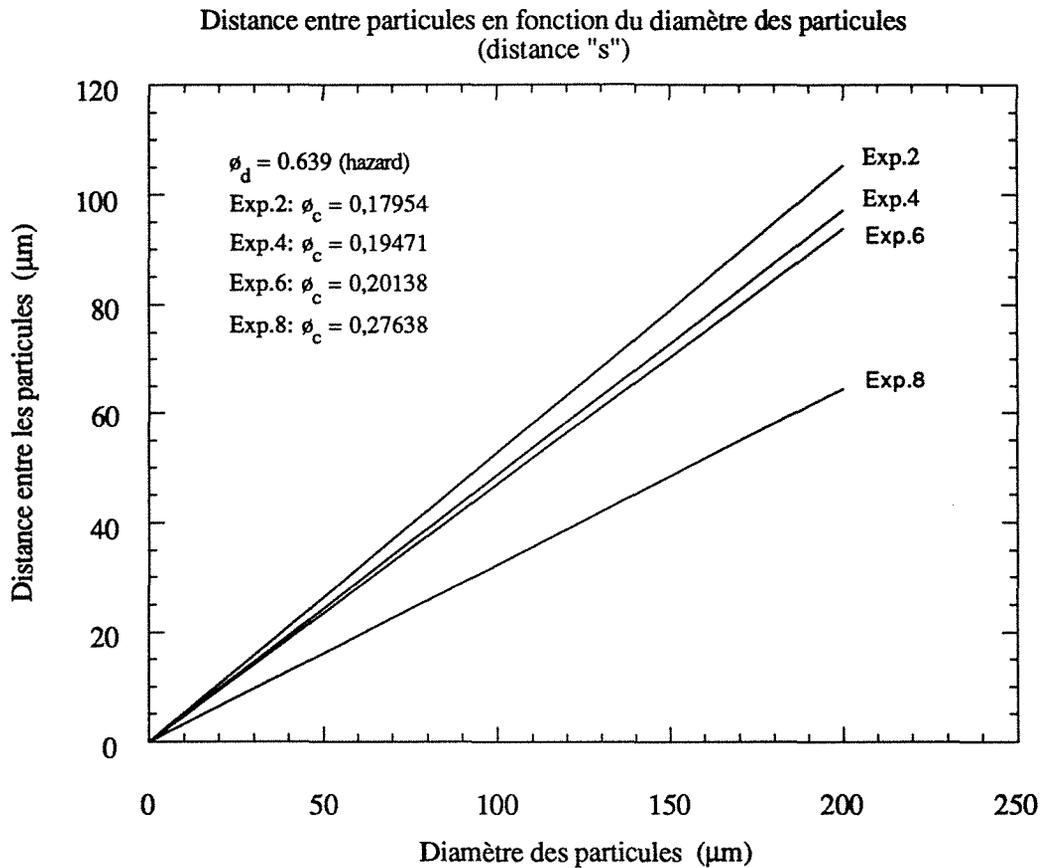


Figure V.21.

Evidemment, le problème ne s'arrête pas là, car de nombreux autres facteurs sont à prendre en considération:

- La résine fortement chargée en poudre de TTT aura tendance à présenter un caractère dilatant, c'est-à-dire une augmentation de la viscosité lors de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. En effet, lorsque des particules non-symétriques se croisent, comme dans le

cas d'un écoulement, leur taille, forme et la cohésion qui les unie déterminent la force nécessaire pour les bouger. Si l'effort de cisaillement change, l'alignement des objets sera différent et une force plus ou moins importante sera nécessaire pour conserver le mouvement. Au repos, le facteur d'empilement est souvent maximum, tandis qu'en mouvement un empilement du type cubique est plus probable.

- La résine liquide a tendance à s'adsorber à la surface des particules solides. L'adsorption peut être plus ou moins grande (je n'en connais pas les valeurs) et peut être mathématiquement représentée par une couche adsorbée d'épaisseur "ε" enveloppant la particule, ce qui affecte (réduit) la valeur de ϕ_d . La nouvelle valeur ϕ'_c corrigée pour l'introduction de l'épaisseur "ε" est

$$\phi'_c = \phi_d \left(\frac{d}{d+2\varepsilon} \right)^3.$$

Cette correction est particulièrement importante lorsque le diamètre des particules est faible.

- La surface exposée des particules est aussi un concept important, car plus les particules sont petites, plus la surface exposée est grande, et il est clair que plus il y aura de contact, plus rapide sera la réaction. On a donc théoriquement intérêt à avoir des particules ayant un diamètre le plus petit possible comme le montre la figure V.22. Pour un 1 g. de matériel solide, la surface en fonction du diamètre de particules sphériques est donnée par:

$$S = \frac{6}{d\rho} \text{ (m}^2\text{/g)}.$$

La surface exposée devient considérable lorsque les particules sont petites ($d < 10 \mu\text{m}$).

Surface de solide exposée en fonction du diamètre des particules

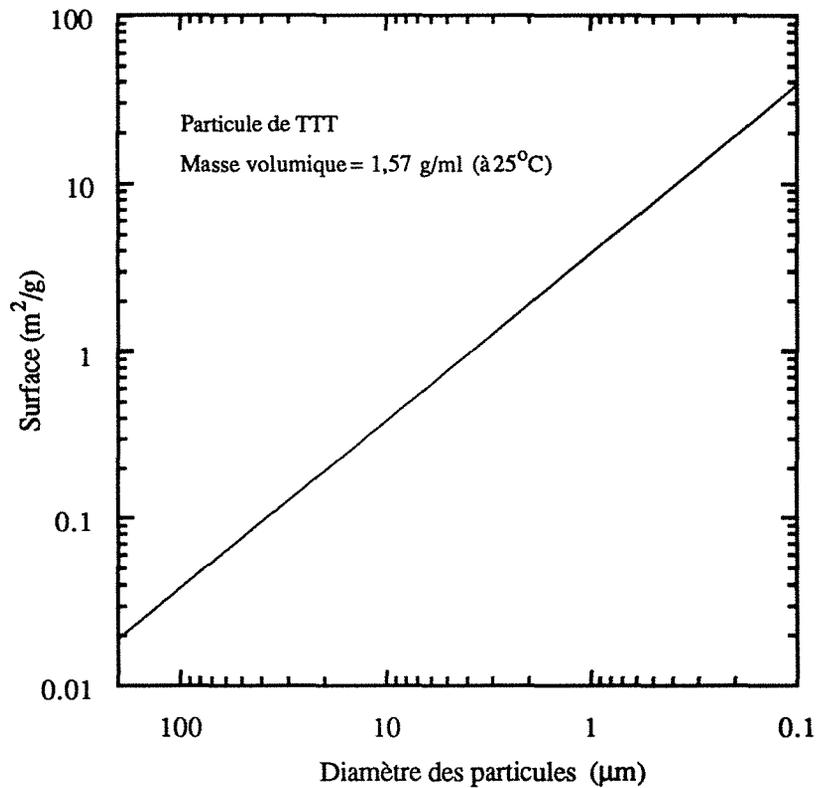


Figure V.22.

- Les problèmes liés à la dispersion [40, 41] de la poudre dans le liquide porteur (dispersion, agglomération, floculation, etc.) ainsi que la distribution [42] et forme des particules [43] sont également des facteurs importants à prendre en considération. Néanmoins, ces études semblent légèrement hors du cadre de cette thèse et sont donc proposées comme travaux futurs.

V.5.2. Etude de la sédimentation

Les problèmes liés à la sédimentation sont très importants du point de vue pratique. Mais, une fois de plus ce sujet est trop vaste pour être complètement considéré et le travail présenté dans ce paragraphe correspond seulement à l'ébauche d'un travail futur.

Si l'on considère une particule sphérique dans un liquide Newtonien, la vitesse finale (ou terminale) de sédimentation dans la région correspondant à la loi de Stokes ($Re < 0,1$) est donnée par

$$u_t = \frac{gD_p^2(\rho_p - \rho)}{18\mu}$$

où ρ = masse volumique du fluide (kg/m^3), D = diamètre (m), μ = viscosité (Pa.s) et où l'indice p réfère à la particule [44, 45, 46].

Bien qu'étant de moindre importance, la sphéricité peut aussi être un facteur aux conséquences non négligeables [47]. Pour les particules ayant une sphéricité inférieure à 0,67, la corrélation présentée par Becker [48] doit être employée.

Les formules utilisées jusqu'à présent sont cependant limitées aux particules se trouvant dans des solutions très diluées. En effet, lorsque la concentration augmente, la vitesse de sédimentation des particules diminue à cause de l'augmentation de la densité et de la viscosité apparente de la suspension. Ce phénomène est connu sous le nom de sédimentation gênée (hindered settling). Maude et Whitmore [49] donnent une relation simple permettant de corriger les effets de concentration,

$$u_{ts} = u_t(1-c)^n$$

où u_{ts} = vitesse finale en suspension, u_t = vitesse d'une sphère isolée ($c = 0$), c = fraction volumique de solide en suspension, et où $n = f(Re)$ est égal à 4,65 dans la région qui correspond à la loi de Stokes. On notera que l'effet de la concentration est plus important pour les particules anguleuses que pour les particules sphériques [50]. Si l'on prend les données de l'expérience n° 2, on obtient $c = 0,18$, soit un facteur correctif ($u_{ts} = u_t (1 - 0,18)^{4,65} = 0,398 u_t$) de l'ordre de 40%, ce qui est loin d'être négligeable.

En plus des considérations précédentes, les très petites particules seront soumises au mouvement Brownien Δs causé par l'impact des molécules du fluide²⁷,

$$\Delta s = \sqrt{4 RT t/3 \pi^2 \mu N D_p}.$$

Pour les particules inférieures à 1 μm , l'agitation due au mouvement Brownien²⁸ peut être très largement prépondérante en amplitude par rapport au déplacement dû à la gravité [51, 52]. A titre d'exemple et afin d'en estimer l'importance, le tableau V.2. donne les valeurs de déplacement de particules dans l'eau en supposant que la sédimentation n'est pas gênée et que les particules en suspension sont sphériques [51].

Diamètre des particules (μm)	Déplacement dans l'eau (21°C) en μm pendant 1,0 sec.	
	Mouvement Brownien* (μm)	Sédimentation** (μm)
0,1	2,36	0,005
0,25	1,49	0,035
0,5	1,052	0,138
1,0	0,745	0,554
2,5	0,471	3,46
5,0	0,334	13,8
10,0	0,236	55,4

Tableau V.2 d'après Lapple [51]

* Ces valeurs correspondent au déplacement moyen le long d'un axe pour une durée $t = 1\text{s}$

** Ces valeurs de sédimentation correspondent à la distance parcourue durant 1s par une particule de masse volumique $\rho = 2,0\text{ g/ml}$.

²⁷ La correction de Cunningham, k_m , (pour les valeurs limites de la loi de Stokes) n'est nécessaire, pour la sédimentation dans les liquides, que pour les particules ayant un diamètre inférieur à 0,01 micron [51], ce qui semble pour l'instant au-delà des limites possibles.

²⁸ ΔS est une quantité scalaire représentant la moyenne d'un déplacement linéaire statistique. La moyenne algébrique du déplacement de l'ensemble des particules est zéro quel que soit le temps t , cependant, le chemin parcouru par chaque particule consiste en de nombreux et irréguliers zig-zag [51].

V.6. Fabrication d'une pièce

Les premiers essais de fabrication d'une pièce par stéréolithographie, effectués par S. Corbel dans le laboratoire du DCPR de Nancy, n'ont pas donné les résultats escomptés. Il semble que la vitesse de polymérisation soit le principal problème rencontré. Une puissance de laser trop forte entraîne une volatilisation de la résine tandis qu'une puissance trop faible n'amorce aucune réaction.

Il se peut également que la résine réfléchisse le faisceau laser sans absorption d'énergie et que toute l'énergie thermique dissipée reste concentrée à la surface. La méthode proposée nécessite le chauffage d'un volume contrairement à la polymérisation sous U.V. qui ne nécessite qu'une irradiation de la surface. Si tel est le problème, une analyse du spectre d'absorption de la résine et une modification appropriée aux longueurs d'ondes d'émission du laser CO₂ devrait apporter la solution.

De plus, ces essais ont été réalisés sur des mélanges ne contenant pas de catalyseur, c'est-à-dire dans le cas le plus défavorable. De nouveaux essais planifiés dans le futur pourront vraisemblablement conclure sur les réelles possibilités d'application de la méthode.

V.7. Conclusion

J'ai exploré les différentes caractéristiques d'un matériau à faible retrait et ses utilisations possibles dans un nouveau procédé de stéréolithographie. Bien que la chimie des résines époxy / anhydrides d'acides soit bien connue, le nouveau concept qui consiste à fondre localement un solide anhydride en suspension dans un monomère époxyde liquide en limitant la réaction aux seuls endroits où le cristal est fondu, n'avait jamais été étudié.

Le système se compose d'un di-époxyde cycloaliphatique, d'un polyol et d'un tri-anhydride d'acide. L'utilisation du tri-anhydride d'acide synthétisé (TTT) est bien adaptée à l'étude de ce nouveau procédé, car il possède un haut point de fusion et sa forme compacte permet de réduire les quantités de solide introduites dans la résine liquide. TTT a aussi la propriété de se scinder lors de la polymérisation, ce qui contribue à la réduction du retrait (le retrait des époxy étant déjà faible) en réduisant le taux de réticulation et en introduisant de nouvelles liaisons de Van Der Waals dans le système. Suivant la composition du système, le retrait obtenu varie de 0,3 à 2,0%.

Le système non chargé en TTT présente une viscosité à caractère newtonien. Après introduction de la poudre de TTT dans la résine, la viscosité du système ayant la viscosité la plus faible est d'environ 2100 mPa.s à 25°C et est 200 mPa.s lorsque le système est chauffé à 50 °C. L'influence de la taille des particules de TTT sur la viscosité n'a pas pu être confirmée à cause du nombre peu important de systèmes étudiés.

Une étude complète de la cinétique en fonction de la température et de la concentration en catalyseur a été réalisée. Trois cas ont été étudiés: la polymérisation et le temps de gélification sans catalyseur ($E_a = 50$ kJ/mol), avec un catalyseur acide ($E_a = 72$ kJ/mol) et avec un catalyseur basique ($E_a = 44$ kJ/mol). Il ressort de l'étude que l'utilisation de 2% en masse de catalyseur acide, octoate stanneux, permet d'avoir la cinétique de polymérisation la plus rapide aux températures les plus basses (180-200°C).

Le calcul théorique du temps de réaction, qui correspond au temps de fusion d'une particule de TTT ayant un diamètre de 120 μm , donne une durée de fusion comprise entre 10 et 100 ms. Les phénomènes d'empilement et de sédimentation ont également fait l'objet d'une étude qualitative.

Références bibliographiques

- [1] Union Carbide Coatings Resins. Compliant Coatings Based on Cycloaliphatic Epoxides and Tone® Polyols, Brochure technique: F-60451 10/86-5M, (1986).
- [2] Union Carbide Chemicals And Plastics Company Inc., Cycloaliphatic Epoxide Systems, Brochure Technique: F-42953D 10/89-5M, P9-7198, (1989).
- [3] H. Batzer. Cycloaliphatic Epoxides: Their Synthesis and Properties, Chem. & Indust., February, (1964), 179-189.
- [4] Ciba-Geigy Corp. Plastics Division. Hawthorne, New York, Resins and Hardeners Product Guide, (1989).
- [5] J. J. King et J. P. Bell. Reactions in a Typical Epoxy-Aliphatic Diamine System, S. Bauer, Ed., Epoxy Resin Chemistry, ACS Symposium series 114, Washington, ACS, (1979), 225-257.
- [6] J. G. D. Schulz et A. Onopchenko. Benzophenone Pentacarboxylic Acids and Their Dianhydrides, United States Patent 4,235,787, (Nov.25, 1980).
- [7] V. A. Slavinskaya, M. I. Farberov, A. V. Bondarenko, B. N. Bychkov, D. Kreile, I. Geiman et D. Sile. Dehydration of Trimellitic Acid. Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser., 5, (1978), 624-629 (Russ.).
- [8] M. F. Sorokin, L. G. Shode et Z. D. Milovanova. Imidoepoxy Oligomers and Heat-Resistant Coating Made from Them. Lakokrasoch. Mater. Ikh Primen., 6, (1972), 33-35 (Russ.).
- [9] M. F. Sorokin, L. G. Shode et Z. D. Milavanova. Epoxy Resins from Aromatic Diimides. Mosk. Khim. -Tekhnol. Inst., 70, (1972), 156-157 (Russ.).

- [10] R. G. Barker, K. Ward et J. W. Green. Anhydride Derivatives of Trimellitic 1,2-Anhydride, *J. Chem. Soc.*, (1964), 3475-3477.
- [11] D. H. Meyer. Preparation of Trimellitic Intermolecular Double Anhydride, United States Patent 3,155,687, (Nov. 3, 1964).
- [12] J. O. Knobloch et H. P. Liao. Trimellitic Double Anhydride, United States Patent 2,911,416, (Nov. 3, 1959).
- [13] G. S. Mironov et V. D. Shein. Some Derivatives of Trimellitic Acid. *Zh. Prikl. Khim.*, **41**(4), (1968), 868-873 (Russ.).
- [14] A. Stoenciu et O. Y. Fedotova. Polyesterimides. I. Synthesis, Structure, and Properties of the Polyesterimide Obtained from 6-(3,5-Diaminophenyl)Phenanthridine and Bis(Ester Anhydride) of Trimellitic Acid. *Mater. Plast.*, **11**(8), (1974), 400-402 (Rom.).
- [15] H. Hotze. Powdered Binder Composition, Ger. Offen. DE 2558723 (Ger.), (Jul. 14, 1977).
- [16] B. Steinmann. Investigations on the Curing of Epoxy Resins with Hexahydrophthalic Anhydride. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, (1989), 1753-1776.
- [17] W. R. Proops et G. W. Fowler. Curable Mixtures Comprising Epoxide Compositions and Divalent Tin Salts, United States Patent 3,117,099, (Jan. 7, 1964).
- [18] SKW Chemicals Inc. (Trostberg). Dicyandiamide (cyanoguanidine), Technical Report, (1983).
- [19] C. D. Wright et J. M. Muggee. Epoxy Structural Adhesives, "Structural Adhesives" Chemistry and Technology, S. R. Hartshorn, Ed., Plenum Press, New-York, (1986).

- [20] R. Leyden. Communication privée, 3D Systems Inc., Valencia, CA (USA), (Avril 1994).
- [21] C. Becker. Cure Shrinkage Control in Polymerization of Multicomponent Resin Systems with Phase Separation, Rice University, Houston. Master Thesis, (1992).
- [22] Brookfield Engineering Laboratories Inc. More Solutions to Sticky Problems, Technical Publication 1056-205 15M, (1993).
- [23] G. E. Alves. Chapter 7. Non-Newtonian Flow. Fluid and Particle Mechanics, C. E. Lapple, University of Delaware, Newark, (1951), 115-133.
- [24] R. H. Perry et D. Green. Physical and Chemical Data. Viscosity, Perry's Chemical Engineers' Handbbok, Sixth Edition, New York, McGraw-Hill, (1984), 3-281.
- [25] E. N. d. C. Andrade. The Viscosity of Liquids. Nature, **125**, (1930), 309-310.
- [26] E. N. d. C. Andrade. A Theory of the Viscosity of Liquids. Part I & Part II. Phil. Mag., **17**(s.7), (1934), 497-511 et 698-732.
- [27] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita et H. Kambe. Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. III. Curing Reaction of Epoxides with Amines. J. Polym. Sci.: Part A-1, **8**, (1970), 1357-1372.
- [28] G. Odian et R. L. Kruse. Diffusional Effects in Radiation-Induced Graft Polymerization. J. Polymer Sci.: Part C, **22**, (1969), 691-712.
- [29] G. C. Stevens. Cure Kinetics of a High Epoxide/Hydroxyl Group-Ratio Bisphenol A Epoxy Resin-Anhydride System by Infrared Absorption Spectroscopy. J. Appl. Polym. Sci., **26**, (1981), 4279-4297.

- [30] J. S. Osinski et L. T. Manzione. Chapter 14. Characterization and Moldability Analysis of Epoxy Reaction Injection Molding Resins, Epoxy Resin Chemistry, American Chemical Society, Ed., (1983).
- [31] M. R. Kamal et M. E. Ryan. The Behavior of Thermosetting Compounds in Injection Molding Cavities. *Polym. Eng. & Sci.*, **20**(13), (1980), 859-867.
- [32] G. O. Piloyan, I. D. Ryabchikov et O. S. Novikova. Determination of Activation Energies of Chemical Reactions by Differential Thermal Analysis. *Nature*, **5067**, (1966), 1229.
- [33] M. Feve. Network Formation in an Epoxy system: a Kinetics, Viscometric and Viscoelastic Study. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **30**, (1989), 95-107.
- [34] A. C. Senhaji et D. Harran. Showing a Rheological Effect of Gelation on Epoxy-Amine Systems. *Makrom. Chem., Makromol. Symp.*, **30**, (1989), 109-117.
- [35] M. R. Kamal. Thermoset Characterization for Moldability Analysis. *Polym. Eng. & Sci.*, **14**(3), (1974), 231-239.
- [36] M. R. Kamal et S. Sourour. Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure. *Polym. Eng. & Sci.*, **13**(1), (1973), 59-64.
- [37] H. S. Carslaw et J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*, Second Edition, Oxford University Press, London, (1959).
- [38] V. Alexiades et A. D. Solomon. *Mathematical Modeling of Melting and Freezing Processes*, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, (1993).
- [39] A. D. Solomon, D. G. Wilson et V. Alexiades. The Quasi-Stationary Approximation for the Stefan Problem with a Convective Boundary

Condition. *Int. J. of Mathematics and Math. Sciences*, **7**, (1984), 549-563.

- [40] T. C. Patton. *Paint Flow and Pigment Dispersion. A rheological Approach to Coating and Ink Technology*, Second Edition, A Wiley-Interscience Publication, New York, (1979).
- [41] S. J. Monte. *Ken-React Reference Manual - Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents*, Kenrich Petrochemicals, Inc. Technical Ref., (1987).
- [42] R. R. Irani et C. F. Callis. *Particle size: Measurement, Interpretation, and Application*, Wiley, New York, (1963).
- [43] G. D. Parfitt. *Dispersion of Powders in Liquids*, Second Edition, Applied Science Publishers LTD, London, (1973).
- [44] H. H. Steinour. *Rate of Sedimentation. Nonflocculated Suspensions of Uniform Spheres*. *Ind. Eng. Chem.*, **36**(7), (1944), 618-624.
- [45] R. B. Bird, W. E. Stewart et E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, (1960), 194-207.
- [46] R. H. Perry et D. Green. *Particle Dynamics*, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Sixth Edition, New York, McGraw-Hill, (1984), 5-63.
- [47] E. S. Pettyjohn et E. B. Christiansen. *Effect of Particles Shapes on Free-Settling Rates of Isometric Particles*. *Chem. Eng. Prog.*, **44**(2), (1948), 157-172.
- [48] H. A. Becker. *The Effects of Shape and Reynolds Number on Drag in the Motion of a Freely Oriented Body in an Infinite Fluid*. *Can. J. Chem. Eng.*, **37**, (1959), 85-91.
- [49] A. D. Maude et R. L. Whitmore. *A Generalized Theory of Sedimentation*. *Br. J. Appl. Phys.*, **9**, (1958), 477-482.

- [50] H. H. Steinour. Rate of Sedimentation. Suspensions of Uniform-Size Angular Particles. *Ind. Eng. Chem.*, **36**(9), (1944), 840-847.

- [51] C. E. Lapple. Chapter 12. Particle Technology. *Fluid and Particle Mechanics*, University of Delaware, Newark, (1951), 267-294.

- [52] F. A. Zenz et D. F. Othmer. Chapter 6. The motion of Single Particles in Fluids. *Fluidization and Fluid-Particle Systems*, Reinhold Chemical Engineering Series, New York, (1960), 199-229.

VI. Conclusion Générale

Nous avons exploré différentes possibilités permettant de réduire le retrait inhérent à la polymérisation et avons pris le risque d'orienter notre recherche vers de nouveaux matériaux et de nouvelles applications. Parmi tous les systèmes considérés, nous nous sommes attachés à l'étude des monomères qui polymérisent avec un retrait faible ou nul et qui conservent de bonnes propriétés mécaniques.

La première de nos trois études concerne des mélanges initialement monophasiques comportant un acrylate difonctionnel, un acrylate poly-fonctionnel et un poly-acrylate. Dans ce système, le retrait peut être compensé mécaniquement par une séparation de phase accompagnée d'un phénomène de nucléation/cavitation développé in situ. Pour certaines compositions, ce phénomène conduit à un retrait nul. La présence de cavités a cependant le désavantage de fragiliser le polymère.

La deuxième étude porte sur la polymérisation par ouverture de cycles. L'ouverture d'un cycle, parce qu'une liaison de covalence est détruite avant même de former de nouvelles liaisons de polymérisation, conduit habituellement à une réduction du retrait. La propriété d'ouverture simultanée de deux cycles, ainsi que le montre l'exemple de polymérisation des spiro-ortho-carbonates, conduit à un retrait nul, voire à une expansion. Il est à noter que, dans l'exemple précédant, les propriétés mécaniques sont faibles et il est nécessaire de mélanger ces monomères avec d'autres résines pour les applications pratiques.

Bien qu'une théorie du retrait fondée sur le nombre de liaisons mises en jeu existe, il apparaît que la compensation du retrait soit simplement due à une reconfiguration moléculaire, certaines configurations étant plus volumineuses que d'autres.

Il existe quelques monomères monocycliques qui peuvent, du fait de leur tension interne et de leur forme initiale comprimée, polymériser avec un retrait très faible. Certains d'entre eux forment des polymères aux propriétés mécaniques décentes et sont de plus disponibles dans le commerce. La polymérisation du monomère dicyclopentadiène ou de monomères comportant un groupe norbornène en sont de bons exemples.

Comme ces résultats ne nous ont pas paru satisfaisants, nous avons élaboré, lors de notre troisième étude, un nouveau type de polymérisation sans retrait. Il s'agit d'utiliser les changements de volume entre phases lors du passage d'un état cristallin à un état amorphe. Cette nouvelle approche du problème nous a amené à considérer comme modèle la dépolymérisation d'un polyamide cristallin, tel que le nylon, à l'aide d'un anhydride d'acide. Les résultats encourageants obtenus indiquent que la

méthode est applicable. De plus, l'étude de la fragmentation du nylon par un anhydride d'acide nous a conduit à une nouvelle technique de recyclage du nylon. Cette technique consiste à transformer le nylon de type AB en un poly (amide-imide) de forte valeur ajoutée. Parmi les retombées importantes, on notera également la synthèse de plusieurs anhydrides d'acides.

Fort de ces succès, nous avons développé un nouveau système de polymérisation applicable à la stéréolithographie à laser CO₂. Dans ce procédé original, le contrôle de la polymérisation a été maîtrisé grâce à l'utilisation d'un réactif sous une forme solide dispersé dans un liquide co-réactif. Comme la plupart des réactions chimiques ne prennent place que lorsque tous les réactifs sont dans un état liquide, l'utilisation d'un cristal organique, ayant un point de fusion haut et précis, permet le contrôle spatial de la réaction en limitant la réaction aux seuls endroits où le cristal est fondu. La réduction du retrait est le résultat de la combinaison de plusieurs effets: la polymérisation par ouverture du cycle oxirane d'une résine époxyde et l'utilisation combinée d'un tri-anhydride d'acide, TTT. L'utilisation de cet anhydride, synthétisé dans notre laboratoire, a plusieurs avantages:

- sa forme compacte permet d'avoir trois groupes anhydrides en un minimum d'espace (ce qui permet de réduire la quantité de poudre à introduire dans la résine liquide) et donc de réduire la viscosité du mélange;
- il a un point de fusion élevé bien adapté au procédé décrit précédemment;
- le changement de volume lors du passage du TTT de l'état cristallin à l'état amorphe est important;
- le TTT a la propriété unique de se scinder lors de la polymérisation. Cette scission crée de nouvelles liaisons de Van Der Waals, ce qui favorise la diminution du retrait. Suivant la composition du système, le retrait total obtenu varie de 0,3 à 2,0%.

La polymérisation de la résine cyclo-époxyde utilisée est lente pour le procédé de stéréolithographie et l'utilisation d'un catalyseur est nécessaire. Les nombreux paramètres à prendre en compte pour l'élaboration du procédé, tels que la viscosité, la vitesse de polymérisation, le choix du catalyseur ou les problèmes de sédimentation, ont été abordés et constituent les bases pour une étude plus approfondie.

Annexe

I. Analyse des Spectres infrarouges

Les principales bandes d'absorption (% transmission) permettant de caractériser les composés chimiques [1, 2] sont numérotées sur le(s) spectre(s) correspondant(s). Les pics secondaires non nécessaires à l'interprétation ont volontairement été délaissés.

I.1. Trimellito-trimellitate-trianhydride (TTT)

TTT a été analysé en suspension dans une huile minérale (technique appelée "nujol mull") entre deux fenêtres en NaCl. Les résultats sont représentés par le spectre de transmission.

Bande n° 1. Les bandes d'absorption de l'huile minérale n'appartenant pas au spectre de TTT ont été hachurées [3].

Bande n° 2. Cette bande d'absorption est le résultat de la superposition de plusieurs pics. Ces pics sont caractéristiques de l'oscillation longitudinale de la liaison C=O. Les valeurs des longueurs d'ondes pour les groupes anhydrides d'acides sont:

Anhydride externe:	1850 - 1800 cm ⁻¹
	1790 - 1740 cm ⁻¹
Anhydride interne:	1870 - 1820 cm ⁻¹
	1800 - 1750 cm ⁻¹

Bande n° 3. Cette bande d'absorption est le résultat de la superposition de nombreux pics correspondant à l'oscillation longitudinale de -C-O-C-. Les valeurs des longueurs d'ondes spécifiques aux groupes anhydrides d'acides sont:

Anhydride externe:	1175 - 1045 cm ⁻¹
Anhydride interne:	1310 - 1210 cm ⁻¹

En plus des bandes d'absorption des groupes anhydrides, de larges bandes d'absorption correspondant aux cycles à cinq membres apparaissent jusqu'à

910 cm^{-1} . L'ensemble de ces pics est bouleversé par la proximité des noyaux aromatiques, ce qui résulte en une multitude de pics ayant des décalages plus ou moins prononcés.

Remarque: L'absence totale de bandes d'absorption de l'acide carboxylique dans ce spectre indique que l'anhydride n'a subi aucune hydrolyse. Ces bandes sont généralement présentes entre 3000 et 2500 cm^{-1} (bande très large due à l'oscillation longitudinale de O-H) et entre 1725 et 1700 cm^{-1} (bande large due à l'oscillation longitudinale de C=O). Ces bandes apparaissent également, mais en moindre mesure, entre 950 et 900 cm^{-1} (oscillation de déformation de O-H) et près de 1430 et 1300 cm^{-1} (couplage entre les oscillations longitudinales de C-O et de déformation de O-H).

I.2. Les anhydrides d'acides liquides 400, 600 et 1000

Des fenêtres en cristal de NaCl ont été utilisées pour l'obtention de ces spectres. Les nombres 400, 600 et 1000 correspondent à la longueur de la chaîne entre les deux groupes d'anhydride d'acide.

Bande n° 1. La longueur d'onde d'oscillation longitudinale du groupe O-H (libre) est caractéristique des glycols et se trouve entre 3650 et 3590 cm^{-1} (bande bien définie d'intensité moyenne à forte).

Bande n° 2. La longueur d'onde d'oscillation longitudinale du groupe O-H et des liaisons hydrogènes entre les acides dimers est caractéristique des acides carboxyliques et se trouve entre 3000 et 2500 cm^{-1} (bande large).

Bande n° 3. Cette bande d'absorption est constituée par la superposition de deux types d'absorption.

A. L'oscillation longitudinale de la liaison C-H dans la chaîne aliphatique du glycol provoque deux types d'oscillation de CH_2 , une à $2926 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ et l'autre à $2853 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

B. L'oscillation longitudinale des atomes d'hydrogène du cycle aromatique (liaison C-H) se situe entre 3100 et 3000 cm^{-1} et est le résultat de trois bandes dont une est une vibration fondamentale.

Bande n° 4. Cette bande est constituée de plusieurs pics dont deux principaux:

A. L'oscillation longitudinale de la liaison C=O saturé de l'acide carboxylique qui se situe entre 1725 et 1700 cm^{-1} .

B. L'oscillation longitudinale de la liaison C=O de l'anhydride d'acide interne qui est représentée par deux pics:

1870 - 1820 cm^{-1} (pic le plus faible des deux)

1800 - 1750 cm^{-1}

Bande n° 5. Ce pic correspond à l'oscillation longitudinale de la liaison C-O-C de l'anhydride d'acide interne et se situe entre 1310 et 1210 cm^{-1} .

Bande n° 6. Ce pic correspond à l'oscillation longitudinale de la liaison C-O-C de l'éther aliphatique, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$, et se trouve entre 1150 et 1060 cm^{-1} (bande de forte intensité).

Détermination du Poids moléculaire:

Il est possible d'observer une variation du poids moléculaire par I.R. Par exemple, dans le cas des di-anhydrides liquides, la variation du nombre de groupes éthers (visualisés par le pic n° 6) par rapport aux groupes anhydrides invariables (visualisés par le pic n° 5) est détectable grâce à la variation d'intensité d'un pic par rapport à l'autre.

Pour l'anhydride 400, le pic 6 est plus faible que le pic 5; pour l'anhydride 600, les deux pics ont la même taille; pour l'anhydride 1000, le pic 6 est plus important que le pic 5.

Qualité du produit:

(a) La qualité d'un anhydride d'acide est, entre autre, définie par son degré d'hydrolyse. Plus l'hydrolyse est faible, plus la qualité est bonne et inversement. L'hydrolyse d'un anhydride d'acide donne un acide carboxylique facilement détectable par I.R.

Les spectres I, II et III du liquide di-anhydride 600 sont de différentes qualités. En effet, parmi ces spectres, on peut noter que le pic ayant la longueur d'onde la plus élevée de la bande n° 4, correspondant à l'anhydride, est inversement proportionnel à la bande n° 2, correspondant à l'acide carboxylique. La disparition du pic de la bande n° 4 se traduit par un développement de la bande n° 2 qui englobe de plus en plus la bande n° 3 invariante.

(b) De même, l'achèvement de la réaction peut être détecté par la disparition de la bande n° 1 représentant le glycol (OH libre).

Par exemple, entre le liquide 400, 600 (I à III) et 1000, on observe clairement que le liquide di-anhydride 600.I. a bénéficié d'une réaction plus complète (disparition de la bande n° 1).

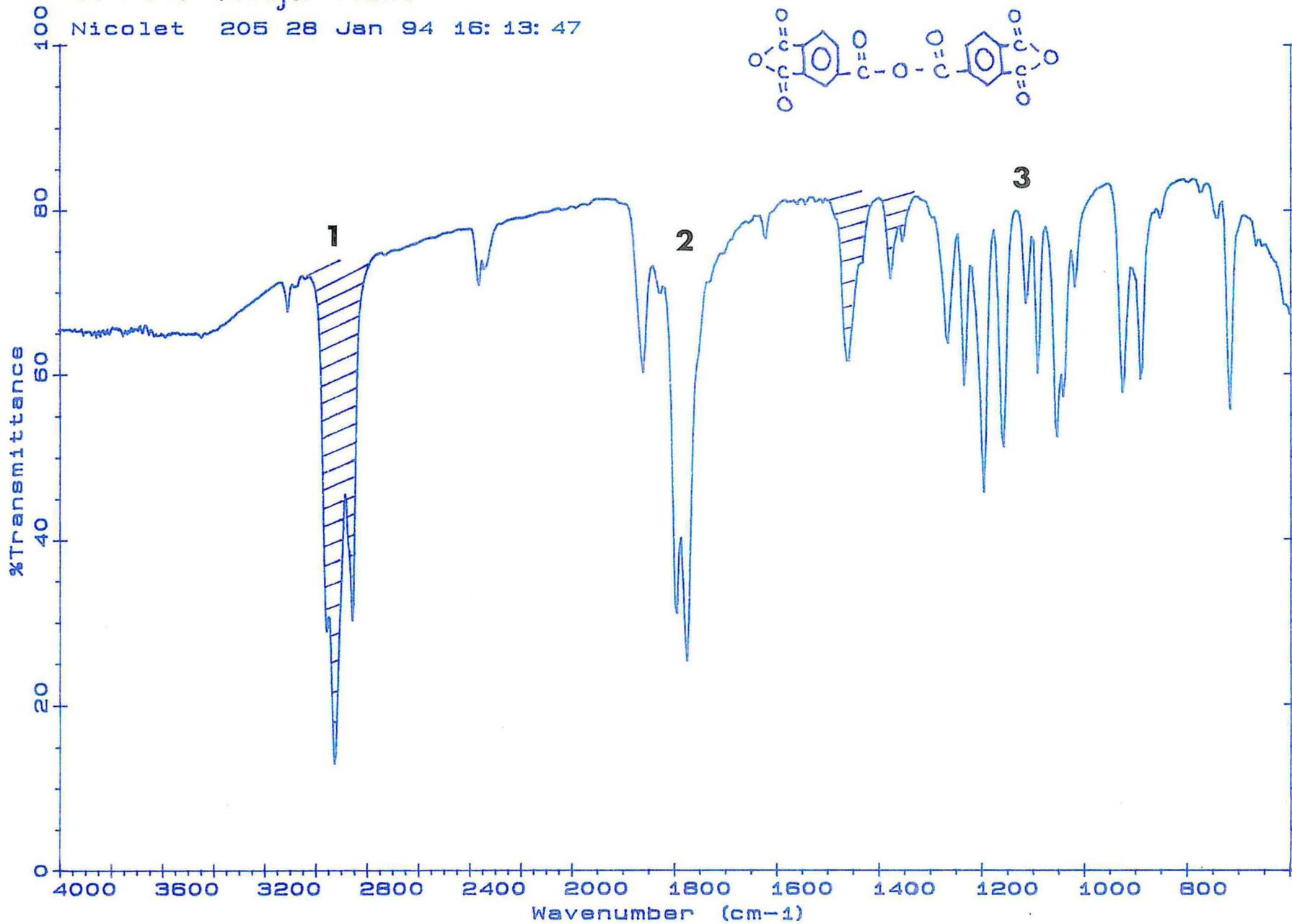
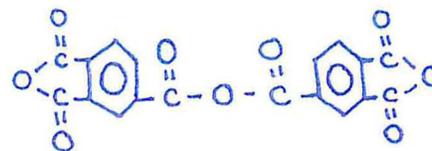
Le liquide di-anhydride 600 apparaît être un composé d'une grande qualité et d'une grande stabilité (l'ensemble des spectres IR ont été réalisés après une période de storage de 12 mois).

Références bibliographiques

- [1] C. J. Pouchet. The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, (1981).
- [2] The Sadtler Handbook of Infrared Spectra, W. W. Simons, Ed., Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, (1978).
- [3] W. O. George et P. McIntyre. Infrarouge Spectroscopy, Analytical Chemistry by Open Learning (Series), D. J. Mowthorpe, Ed., ACOL, Chichester [West Sussex]; Wiley, New York, (1987).

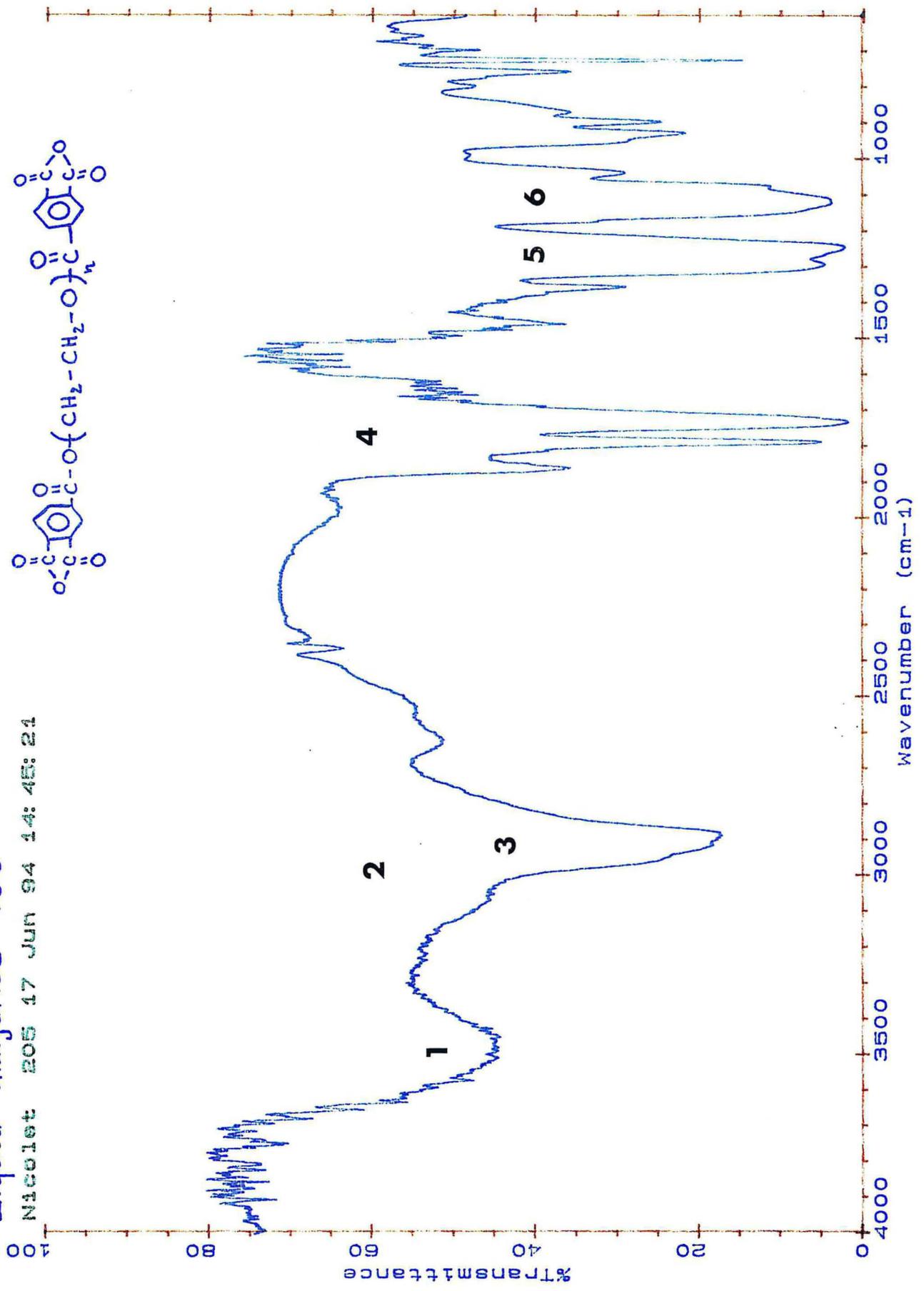
T.T.T. (Nujol Mull)

Nicolet 205 28 Jan 94 16:13:47



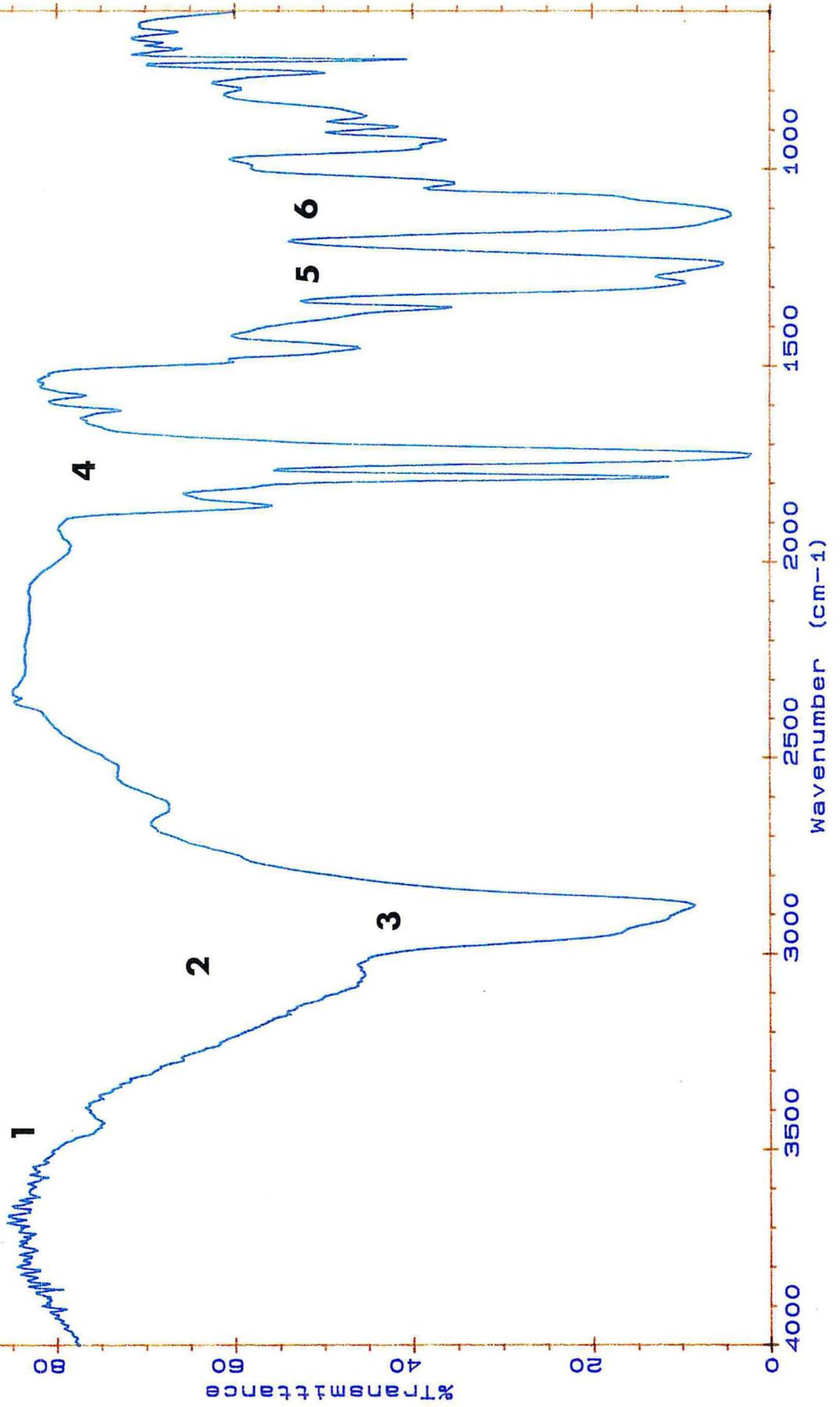
Liquid Anhydride 400

Nicolet 205 17 Jun 94 14: 45: 21



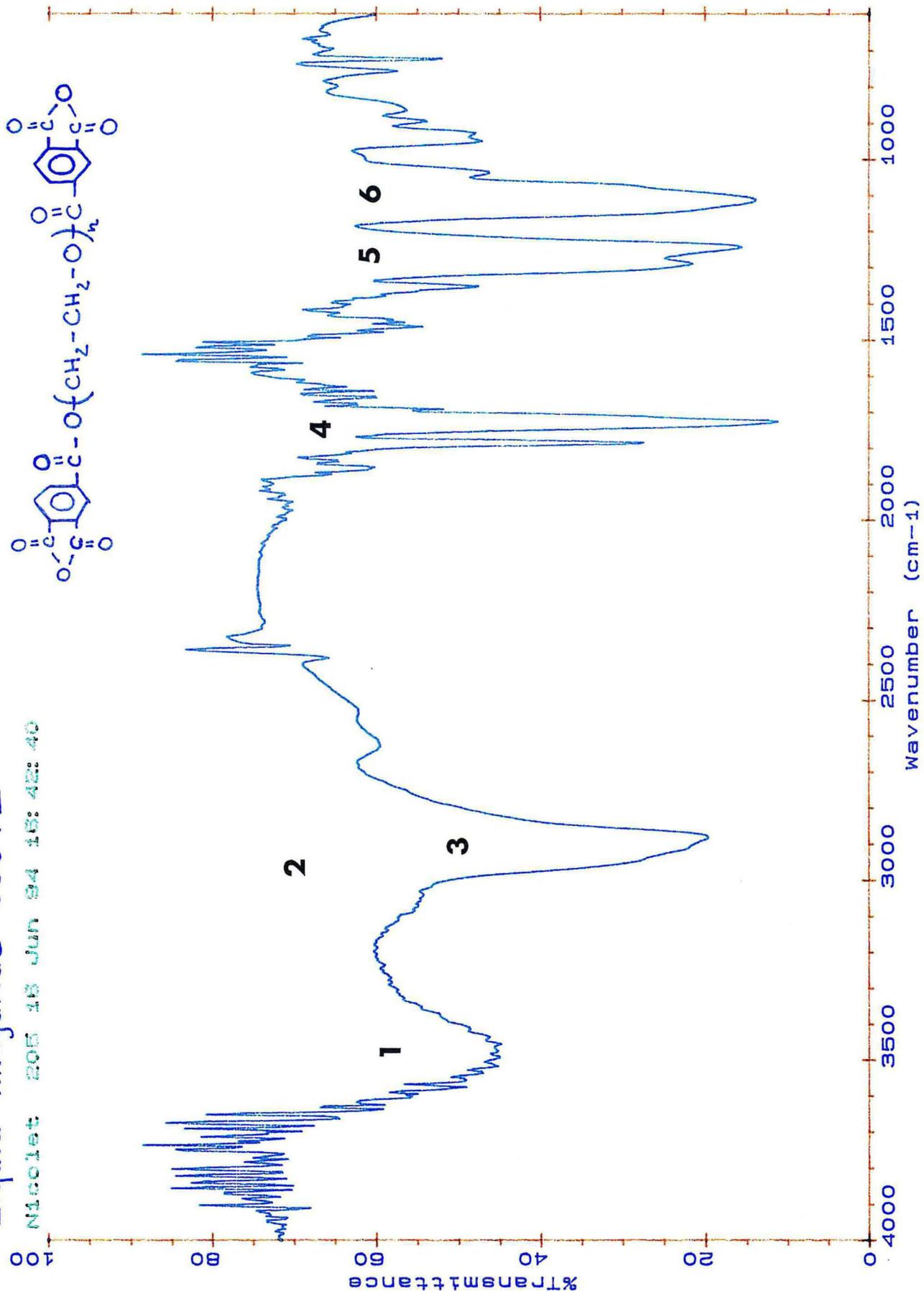
Liquid Anhydride 600. I

Nicolet 205 18 Jun 94 16: 09: 52



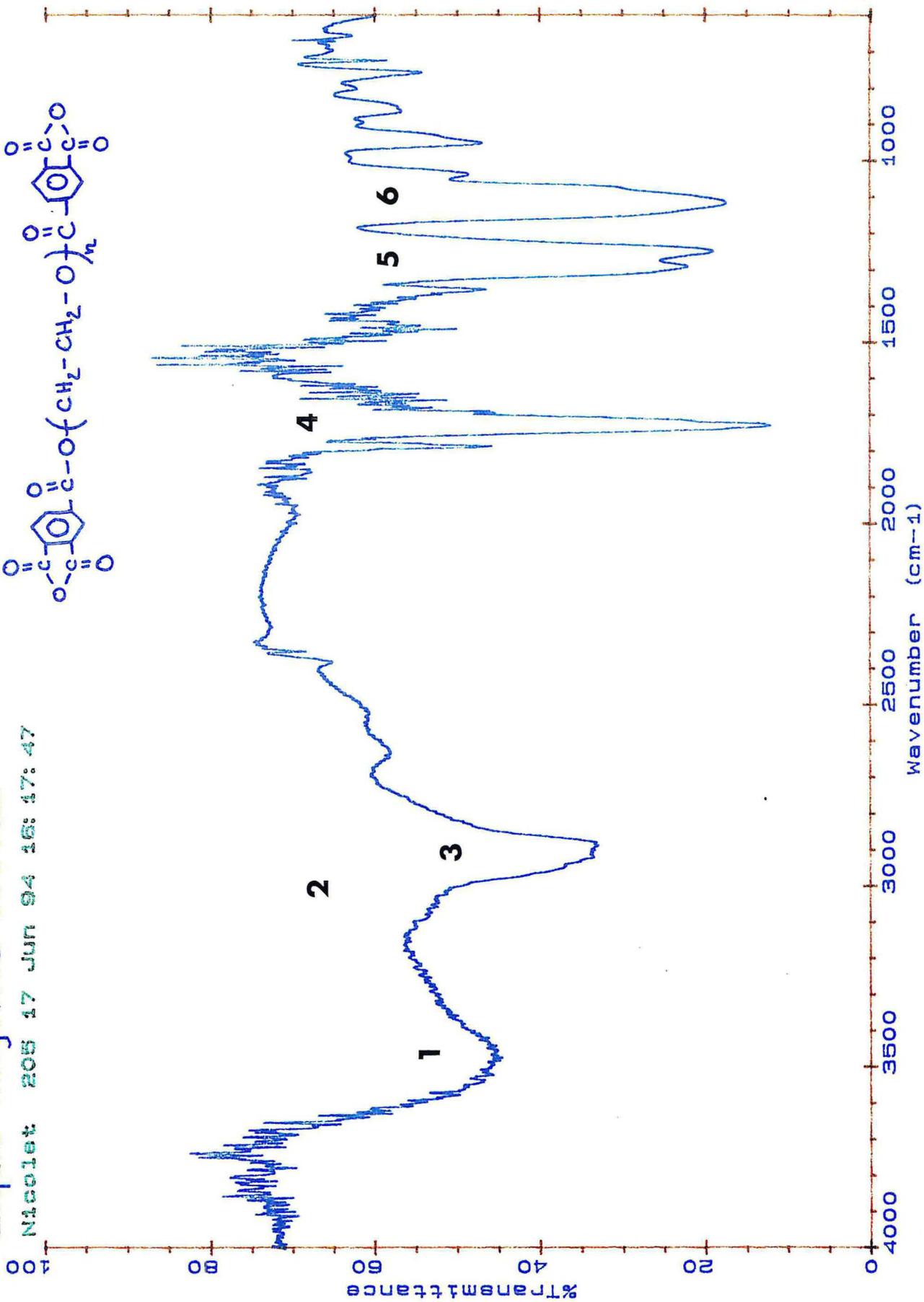
Liquid Anhydride 600 . II

Nicolet 205 18 JUN 84 15:42:40



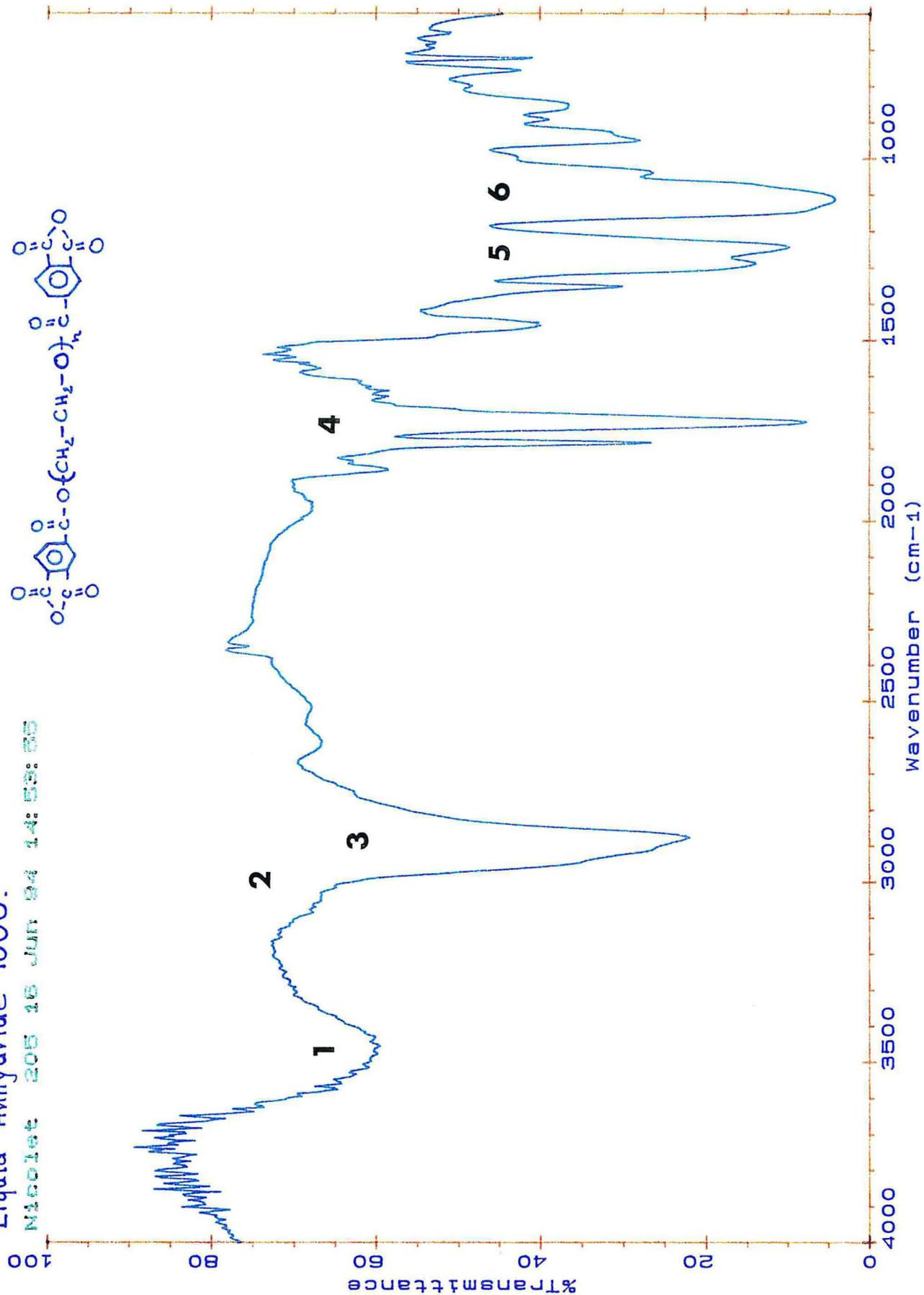
Liquid Anhydride 600. III

Nicolet 205 17 Jun 94 16: 17: 47

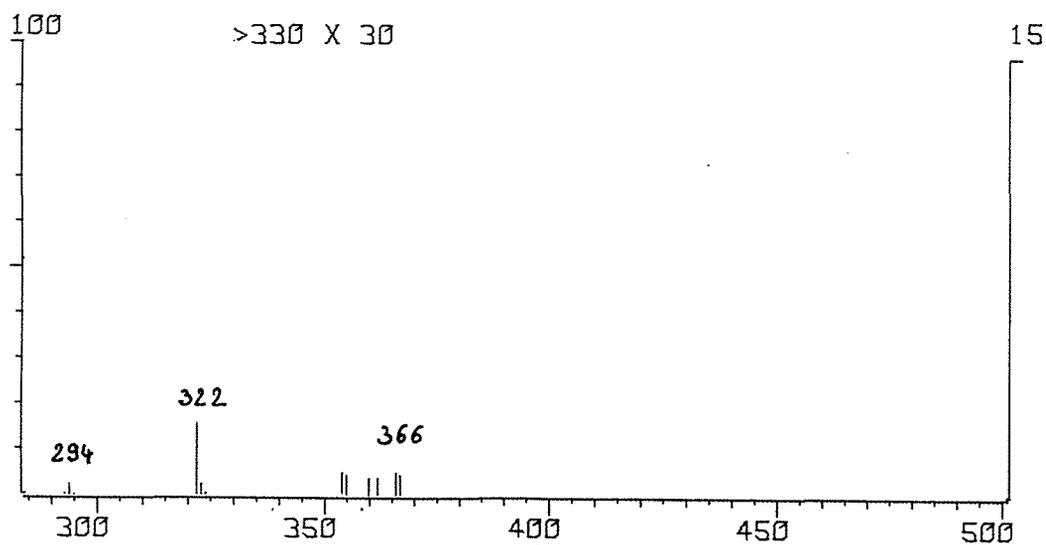
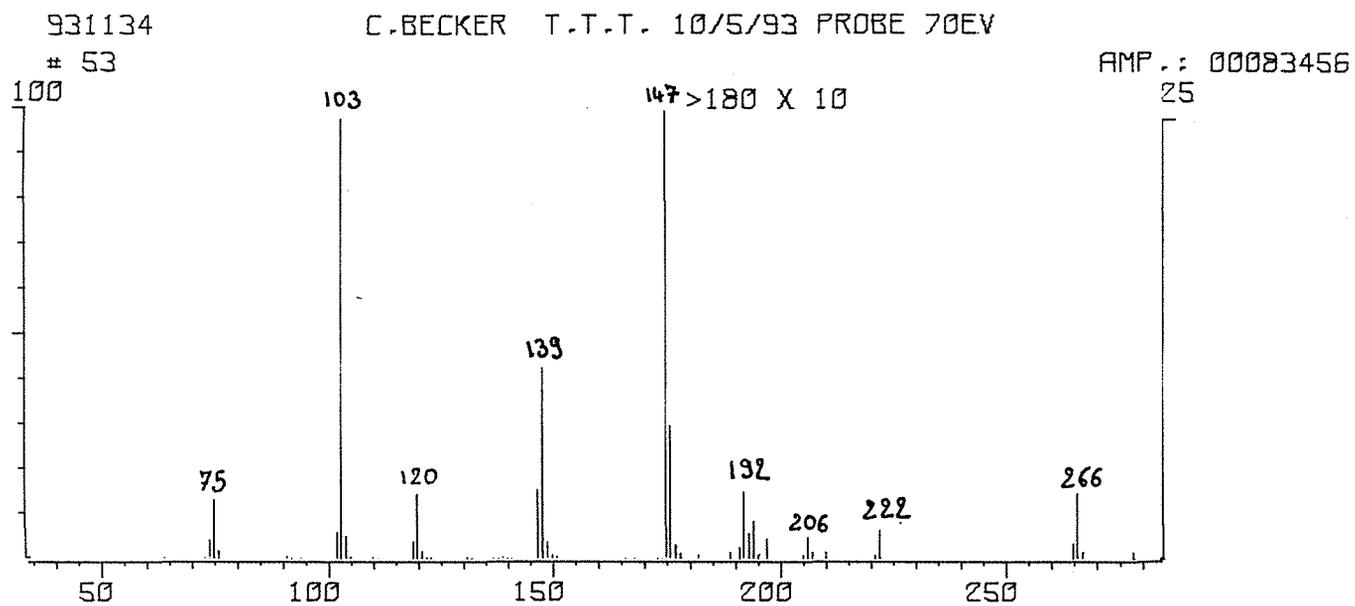


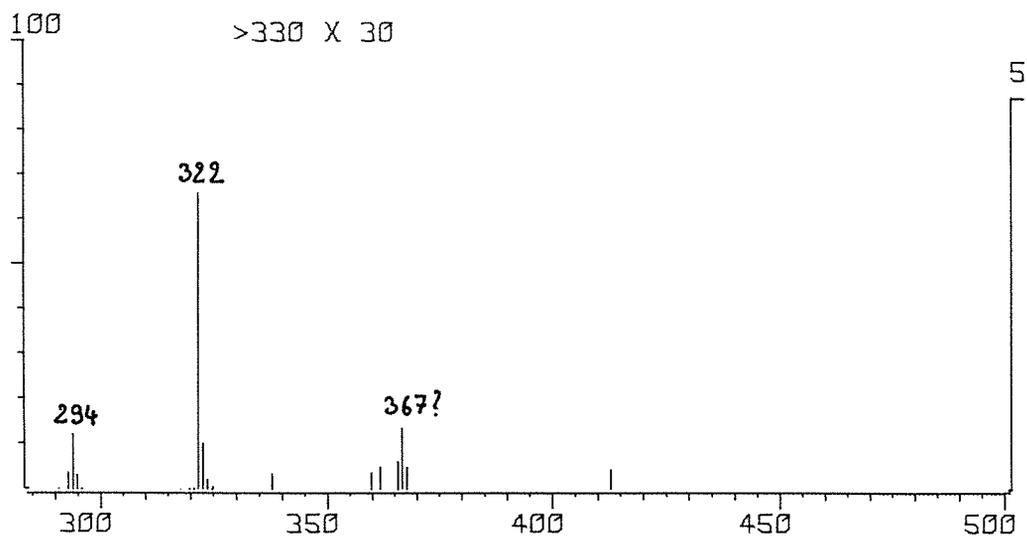
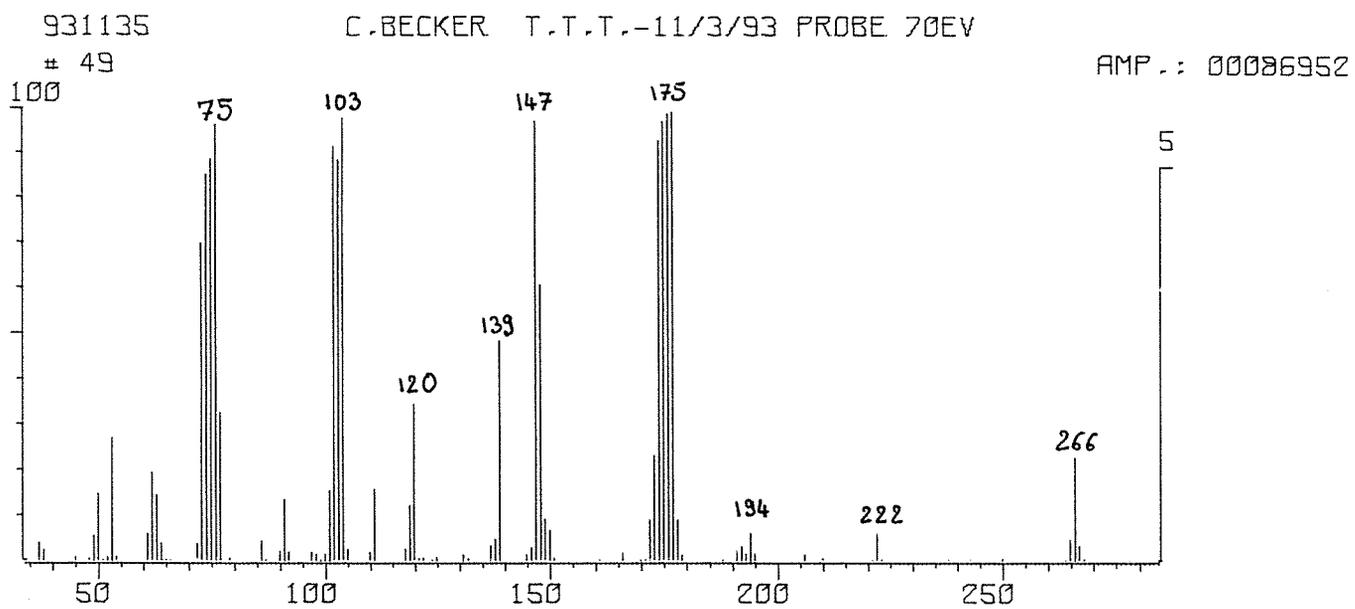
Liquid Anhydride 1000.

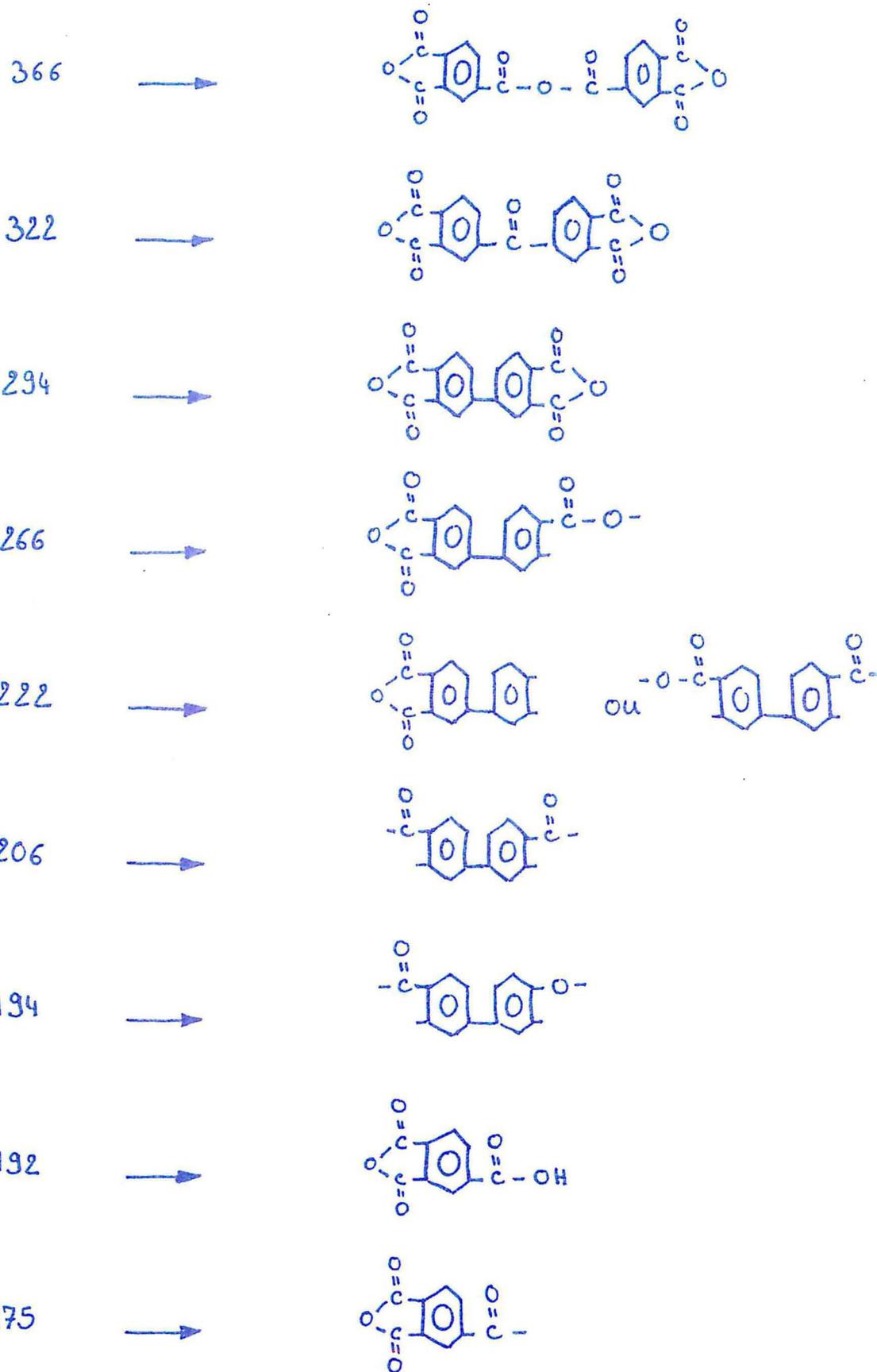
Nicolet 205 16 JUN 94 14:53:55



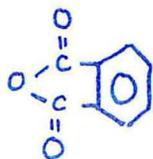
Spectres de masse de T.T.T.







148

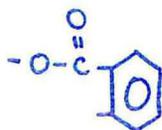


139

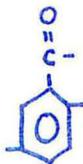


?

120



103



75



Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur ARMENIADES, Professeur, Rice University Houston
(USA),**

**Monsieur LOUGNOT, Directeur de Recherches CNRS, ENSC
Mulhouse.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BECKER Christian

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Systèmes polymérisables à faible retrait et études de matériaux pour
la stérolithographie à laser Co²".**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

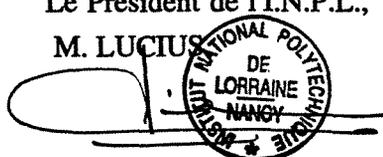
Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F. - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre le, 14 Octobre 1994

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS



A circular stamp of the Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, is placed over the signature. The stamp contains the text 'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY' around the perimeter.

